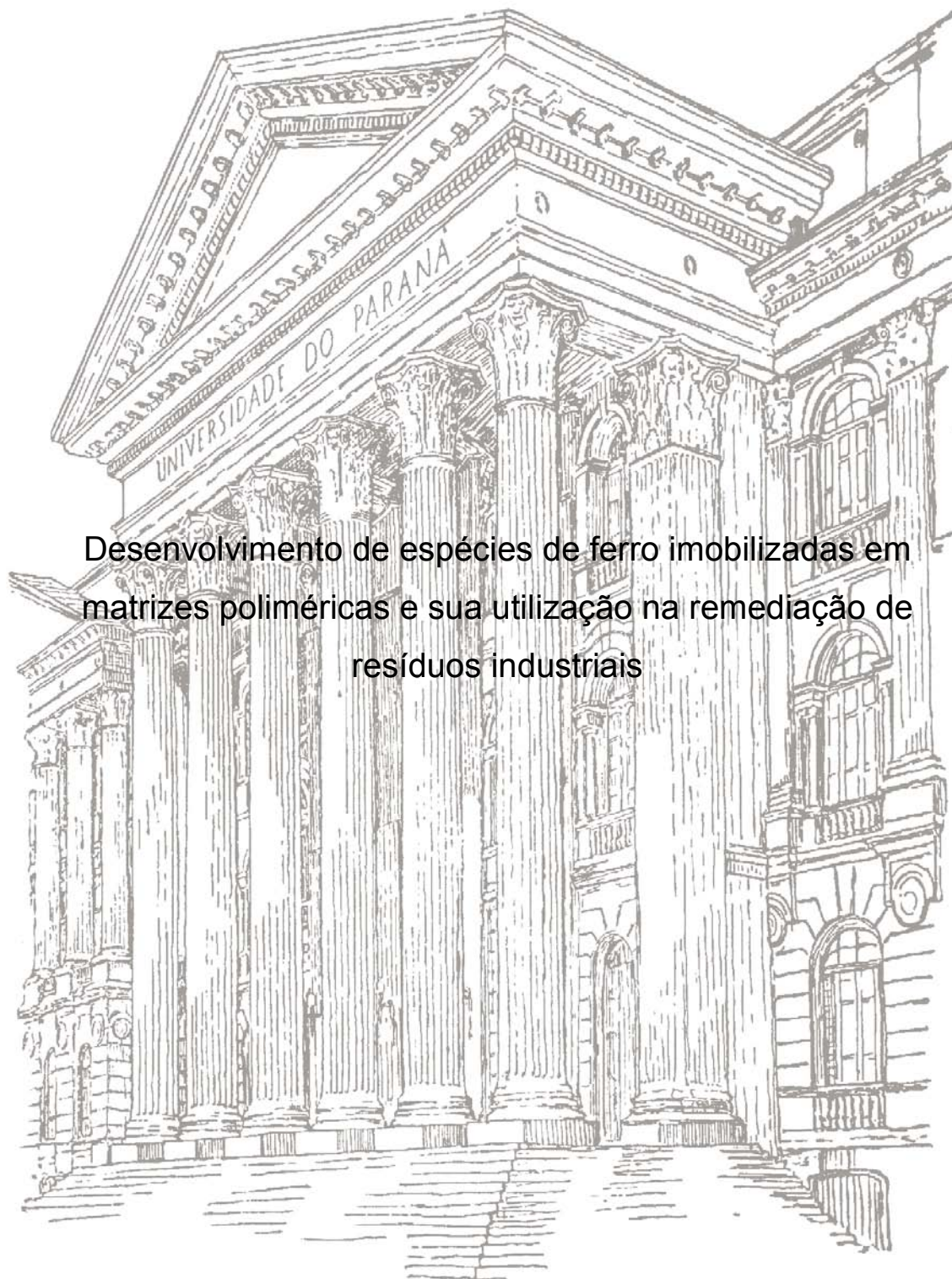


KELY VIVIANE DE SOUZA



**Desenvolvimento de espécies de ferro imobilizadas em
matrizes poliméricas e sua utilização na remediação de
resíduos industriais**

CURITIBA – 2009

KELY VIVIANE DE SOUZA

**Desenvolvimento de espécies de ferro imobilizadas em
matrizes poliméricas e sua utilização na remediação de
resíduos industriais**

Tese apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Doutor em Química
Orgânica, Programa de Pós-Graduação em
Química, Setor de Ciências Exatas,
Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Sônia Faria Zawadzki
Co- Orientador: Prof. Dr. Patricio Peralta-Zamora

CURITIBA - 2009

AGRADECIMENTOS

O êxito deste trabalho não seria possível sem a participação de algumas pessoas, as quais eu gostaria de agradecer:

- ❖ À toda minha família e, em especial a minha mãe e a meu pai, agradeço pela educação, pelo amor, pelo carinho, pela paciência, pela dedicação e por ter me ensinado a ser confiante e a lutar pelo que sonhamos.
- ❖ Ao meu marido, Marlus, por todo o apoio, carinho, incentivo, paciência e acima de tudo por todo o amor. Obrigada por estar sempre ao meu lado me dando força.
- ❖ Ao professor Patricio, pela confiança e pela oportunidade de trabalhar no laboratório desde a iniciação científica, o que contribuiu muito para minha formação, pela grande amizade e paciência durante todos estes anos de trabalho
- ❖ A professora Sônia, minha orientadora e amiga que eu considero tanto. Obrigada pela confiança, pela amizade, pelos conselhos, pela grande ajuda desde o início sempre pronta para me ajudar inclusive feriados e finais de semana, muito obrigada mesmo de coração, jamais esquecerei o que fez por mim;
- ❖ Aos professores: Gilberto Abate; Ronilson Vasconcelos; Sérgio Toshio Fujiwara e Alexandre, Maria Rita Sierakowski; Alexandre Tadeu Paulino e Marcos Rogério Guilherme por participarem da banca examinadora tanto no exame qualificação quanto na defesa;
- ❖ Ao professor Andrea Paesano Júnior da Universidade Estadual de Maringá pela gentileza de realizar as análises de espectroscopia Mossbauer;
- ❖ Ao professor Eduardo Lemos de Sá do Departamento de Química da UFPR, pelo auxílio nas propostas estruturais dos materiais;
- ❖ Ao professor Anderson Barison e ao doutorando Clebson Luiz Veber Departamento de Química da UFPR pelas tentativas das análises de RMN.
- ❖ Aos amigos e colegas do grupo Tecnotrater;

- ❖ Aos colegas, amigos e professores do LabQAM;
- ❖ Ao professor e amigo Marco pelo apoio, pela amizade e pelas inúmeras contribuições no decorrer de todos esses anos;
- ❖ Aos meus grandes amigos de sempre Mariane, Danielle, Soraia, Fábio, Juliana, Elaine e Adriane pela amizade, carinho, apoio.
- ❖ Aos colegas da graduação e da pós-graduação.
- ❖ A todos os professores, técnicos e funcionários da UFPR, em especial aos do Departamento de Química.
- ❖ A minha estagiária Daniele Vaz pela grande ajuda na etapa final do trabalho;
- ❖ A Eryza, pela ajuda durante as análises de difração de raios-X;
- ❖ A Heveline, pela ajuda nas análises térmicas
- ❖ Ao Laboratório de Minerais e Rochas (LAMIR), pelas análises de fluorescência de raios-X;
- ❖ Ao professor Mangrich pelas análises e ajuda na espectroscopia paramagnética nuclear;
- ❖ Agradeço a Deus acima de tudo, por estar sempre ao meu lado e por ter me dado o privilégio desta vitória.
- ❖ A todos muito obrigada !

SUMÁRIO

Lista de Figuras	vii
Lsta de Tabelas	xvi
Lista de Abrevuaturas de Símbolos	xviii
Resumo	xx
Abstract	xxii
1. Introdução	2
2.0. Revisão bibliográfica	5
2.1. A poluição do meio ambiente.....	5
2.2. A indústria têxtil.....	5
2.2.1. Corantes.....	9
2.2.1.1. Toxicidade associada aos corantes.....	13
2.3. Tecnologias convencionais para o tratamento de efluentes	14
2.3.1. Os processos físico-químicos.....	14
2.3.2. Os processos biológicos.....	15
2.4. Processos oxidativos avançados (POA's).....	17
2.4.1. Processo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	20
2.4.2. Processo foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/h\nu$).....	21
2.4.2.1. Processo foto-Fenton ativado por radiação solar.....	22
2.4.3. Processos Fenton e foto-Fenton utilizando ferro imobilizado.....	24
2.4.3.1. Alginato de sódio.....	26
2.4.3.2. Quitina e quitosana	29
3.0. Objetivos	34
3.1. <i>Objetivos gerais</i>	34
3.2. <i>Objetivos específicos</i>	34
4.0. Parte experimental	36
4.1. Reagentes e solventes.....	36
4.2. Efluente têxtil.....	37
4.3. Metodologias.....	37
4.3.1. Preparo das esferas de alginato/ferro.....	37
4.3.2. Preparo das esferas de alginato de cálcio.....	37
4.3.3. Preparo das esferas de quitosana.....	37
4.3.4. Reticulação das esferas de quitosana.....	38
4.3.5. Sorção de ferro nas matrizes.....	38
4.3.5.1. Sorção de ferro nas esferas de alginato de cálcio.....	38
4.3.5.2. Sorção de ferro nas esferas de quitosana reticuladas.....	38

4.3.6. Caracterização das matrizes poliméricas.....	39
4.3.6.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios -X (EDS).....	39
4.3.6.2. Difração de raios-X.....	39
4.3.6.3. Espectrometria paramagnética eletrônica (EPR).....	39
4.3.6.4. Espectroscopia Mossbauer.....	39
4.3.6.5. Espectroscopia na região do infravermelho.....	40
4.3.6.6. Análise termogravimétrica (TGA).....	40
4.3.5.7. Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	40
4.3.6.8. Determinação da massa molar dos polímeros.....	42
4.3.6.9. Determinação do grau de desacetilação (GD) da quitosana pura e reticulada.....	43
4.3.7. Tratamento de soluções contendo corantes.....	44
4.3.7.1. Estudos de adsorção de corantes nas esferas poliméricas.....	44
4.3.7.2. Estudos de degradação por processos Fenton e foto-Fenton assistidos por radiação artificial.....	44
4.3.7.3. Estudos de degradação por processos foto-Fenton assistidos por radiação solar.....	45
4.3.8. Caracterização actinométrica dos reatores.....	46
4.3.9. Estudo da reutilização das matrizes poliméricas	46
4.4. Controles analíticos.....	46
4.4.1. Espectroscopia ultravioleta-visível.....	46
4.4.2. Determinação de carbono orgânico total (COT).....	46
4.4.3. Determinação de peróxido de hidrogênio residual.....	47
4.4.4. Determinação de demanda química de oxigênio (DQO).....	47
4.4.5. Determinação de ferro (II) e ferro (III).....	47
4.4.6. Avaliação da toxicidade crônica.....	48
5. Resultados e discussão.....	52
5.1. Resultados e discussão parte 1- matriz alginato.....	52
5.1.1. Preparação das esferas de alginato.....	52
5.1.2. Sorção de ferro nas esferas de alginato de cálcio	54
5.1.3. Determinação da massa molar da matriz de alginato.....	57
5.1.4. Caracterização das esferas de alginato.....	60
5.1.4.1. Microscopia eletrônica de varredura.....	60
5.1.4.2. Espectrometria de energia dispersiva de raios-X.....	61
5.1.4.3. Espectroscopia de ressonância paramagnética (EPR).....	63

5.1.4.4. Espectroscopia Mossbauer.....	64
5.1.4.5. Análise de difração de raios – X.....	65
5.1.4.6. Análise térmica.....	67
5.1.4.6.1. Análise termogravimétrica (TGA).....	68
5.1.4.6.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	70
5.1.5. Aplicação do alginato de ferro nos processos fotoquímicos.....	72
5.1.5.1. Estudo de otimização de variáveis por planejamento fatorial para a aplicação dos processos fotoquímicos.....	73
5.1.5.2. Estudos de degradação de corantes por processos Fenton.....	76
5.1.5.3. Estudos de degradação de corantes por processos foto-Fenton assistidos por radiação artificial.....	78
5.1.5.4. Estudos de degradação de corantes por processos foto-Fenton assistidos por radiação solar.....	83
5.2. Resultados e discussão parte 2- matriz quitosana.....	89
5.2.1. Preparação das esferas de quitosana.....	89
5.2.2. Reticulação das esferas de quitosana.....	91
5.2.3. Sorção de ferro nas esferas de quitosana.....	95
5.2.4. Caracterização das esferas de quitosana.....	96
5.2.4.1. Espectros de infravermelho para as amostras de quitosana pura e quitosana reticulada com glutaraldeído.....	96
5.2.4.2. Determinação do grau de desacetilação (GD) da quitosana.....	97
5.2.4.3. Determinação da massa molar	100
5.2.4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	101
5.2.4.5. Espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) e mapeamento químico para o ferro.....	102
5.2.4.6. Espectroscopia de ressonância paramagnética (EPR).....	105
5.2.4.7. Espectroscopia Mossbauer.....	106
5.2.4.8. Análise por difração de raios-X.....	108
5.2.4.9. Análise térmica	109
5.2.4.9.1. Análise termogravimétrica.....	110
5.2.4.9.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	112
5.2.5. Aplicação da matriz quitosana com ferro nos processos fotoquímicos.....	115
5.2.5.1. Estudo de otimização de variáveis por planejamento fatorial para a aplicação dos processos fotoquímicos.....	116
5.2.5.2. Estudo do processo Fenton utilizando a matriz quitosana com ferro....	119
5.2.5.3. Estudo do processo foto-Fenton utilizando luz artificial com a matriz quitosana/ferro.....	120

5.2.5.4. Estudo do processo foto-Fenton utilizando a luz solar com a matriz quitosana com ferro.....	125
5.2.5.5. Estudo de reutilização das esferas de quitosana.....	130
5.2.5.6. Aplicação do processo foto-Fenton utilizando luz solar na degradação de uma amostra real de efluente têxtil utilizando a matriz quitosana/ferro..	131
5.2.5.6.1. Avaliação da toxicidade utilizando lactuca sativa (alface) aplicado ao efluente têxtil.....	134
5.3. Resultados e discussão parte 3 - comparação entre as matrizes alginato e quitosana e entre os processos estudados.....	138
5.3.1. Caracterização actiométrica dos reatores.....	139
5.3.2. Estudo cinético dos sistemas empregados.....	140
6. Considerações finais.....	144
6.1. Considerações com relação à matriz de alginato.....	144
6.2. Considerações com relação à matriz de quitosana.....	145
6.3. Considerações comparativas entre as matrizes e os processos estudados.....	146
7. Referências bibliográficas.....	148

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação das estruturas químicas dos principais grupos presentes em fibras têxteis naturais e sintéticas.	6
Figura 2. Fluxograma representativo dos despejos provenientes do processamento de tecidos de algodão e sintéticos.	7
Figura 3. Representação de algumas unidades estruturais dos corantes.	9
Figura 4. Ilustração da interação iônica entre o corante (D) e os sais de amônio da fibra de lã.	10
Figura 5. Representação esquemática da interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carbonila da fibra de lã.	11
Figura 6. Representação esquemática da interação covalente entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão.	11
Figura 7. Foto do efluente têxtil sem tratamento (a) , efluente têxtil após tratamento físico-químico (b) e lodo gerado após tratamento físico-químico (c) .	14
Figura 8. Diagrama de uma estação de tratamento de efluentes utilizando lodo ativado, tipicamente empregado para tratamento de efluente têxtil.	16
Figura 9. Imagem de um sistema piloto de Coletores Parabólicos Compostos (CPC).	23
Figura 10. Estrutura química do Nafion	25
Figura 11. Imagens das algas: <i>Laminaria hyperborea</i> (a) , <i>Ascophyllum nodosum</i> (b) e <i>Macrocystis pyrifera</i> (c) .	26
Figura 12. Representação da estrutura do polímero natural alginato.	27
Figura 13. Modelo “caixa de ovo” para a formação do gel de alginato com íons cálcio.	28
Figura 14. Estrutura da celulose (a) e da quitina (b) .	29

Figura 15. Estrutura química da quitina e da quitosana	30
Figura 16. Estrutura química da celulose (a); quitina (b) e quitosana (c).	31
Figura 17. Estrutura química dos corantes reativos: Azul Remazol Brilhante 19 (a), Preto 5 (b), Laranja 16 (c) e Amarelo Brilhante 3G-P (d).	36
Figura 18. Determinação da temperatura de transição vítrea.	41
Figura 19. Representação esquemática do reator fotoquímico operado com radiação artificial (A) e imagem do reator em funcionamento (B).	45
Figura 20. Imagem do reator fotoquímico solar	45
Figura 21. Imagem obtida a partir do teste de toxicidade fundamentado na germinação de sementes de <i>Lactuca sativa</i> (alface), no primeiro dia (A) e após 5 dias de incubação (B).	49
Figura 22. Cadeia de alginato de sódio na conformação M (Manurônico) e G (Gulurônico) (a); esferas de alginato de cálcio (b) e substituição do Ca^{2+} pelo Fe^{2+} .	54
Figura 23. Evolução da adsorção de íon ferroso nas esferas de alginato de cálcio em função do tempo. (Massa de sorvente 100 mg; concentração de Fe^{2+} de 50 a 200 mgL^{-1} ; volume da solução de Fe^{2+} 0,2 L; pH=3, temperatura ~ 25 °C).	56
Figura 24. Imagem das esferas de alginato de cálcio antes (A) e após (B) a adsorção de ferro.	57
Figura 25. Figura ilustrativa do viscosímetro de Ostwald.	58
Figura 26. Comportamento da viscosidade reduzida em função das concentrações das soluções aquosas de alginato de sódio.	59
Figura 27. Fotomicrografias obtidas por MEV das esferas de alginato de cálcio com aumento de 30 (A) e 1000 vezes (B) e de alginato de cálcio modificado com ferro com aumento de 30 (C) e 1000 vezes (D)	60
Figura 28. Mapeamento químico de ferro na superfície das esferas de alginato	

de cálcio modificadas com ferro.	62
Figura 29. Espectro de EPR das esferas de alginato modificadas com ferro, em nitrogênio líquido.	63
Figura 30. Espectro Mossbauer para a matriz de alginato/ferro.	64
Figura 31. Proposta da estrutura formada entre o ferro e o alginato. Considerando a interação entre cadeias G/G; M/M e M/G, onde G=gulurônico e M=manurônico.	65
Figura 32. Difrátogramas de raios-X do alginato de sódio (A) e das esferas de alginato de cálcio (B) e das esferas de alginato/ferro (C).	66
Figura 33. Termograma obtido para a amostra de alginato de sódio. Aquecimento realizado desde a temperatura ambiente até 1000 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min. em atmosfera oxidante.	68
Figura 34. Termograma obtido para a amostra de alginato/ferro. Aquecimento realizado desde a temperatura ambiente até 1000 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min. em atmosfera oxidante.	69
Figura 35. Termogramas comparativos para as esferas de alginato de sódio e alginato de ferro.	70
Figura 36. Análise de calorimetria exploratória diferencial para a amostra de alginato de sódio.	71
Figura 37. Representação geométrica do planejamento fatorial 2 ³ empregado para a matriz alginato de ferro, seguindo as condições experimentais expressas na Tabela 7.	76
Figura 38. Modificação do perfil espectral durante a degradação de soluções aquosas do corante Azul Qr-19 (50 mg L ⁻¹) pelo processo Fenton aplicado na presença de esferas de alginato de ferro. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=3 e concentração de H ₂ O ₂ :100 mgL ⁻¹ .	77
Figura 39. Modificação da cor, área espectral total, carbono orgânico total e	

concentração de peróxido de hidrogênio durante a degradação de soluções aquosas de corante Azul Qr-19 (50 mg L^{-1}) pelo processo Fenton aplicado na presença de esferas de alginato de ferro. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=3 e concentração de H_2O_2 : 100 mgL^{-1} . 78

Figura 40. Modificação do perfil espectral durante a degradação de soluções aquosas do corante Azul Qr-19 (50 mg L^{-1}) pelo processo foto-Fenton aplicado na presença de esferas de alginato de ferro e radiação artificial. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=3 e concentração de H_2O_2 : 100 mgL^{-1} . 79

Figura 41. Modificação da cor, área espectral total, carbono orgânico total e concentração de peróxido de hidrogênio durante a degradação de soluções aquosas de corante Azul Qr-19 (50 mg L^{-1}) pelo processo foto-Fenton aplicado na presença de esferas de alginato de ferro e radiação artificial. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=3 e concentração de H_2O_2 : 100 mgL^{-1} . 79

Figura 42. Modificação da cor e da área espectral integrada de soluções aquosas de corante Azul Qr-19 (50 mg L^{-1}) em função de processos de adsorção com a matriz alginato, fotólise e sistema UV/ H_2O_2 . 81

Figura 43. Modificação do perfil espectral durante a degradação de soluções aquosas contendo mistura de corantes pelo processo foto-Fenton aplicado na presença de esferas de alginato de ferro e radiação artificial. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=3 e concentração de H_2O_2 : 100 mgL^{-1} . 82

Figura 44. Modificação da cor, da área espectral integrada, do teor de carbono orgânico total e da concentração de peróxido de hidrogênio durante a degradação de soluções aquosas contendo mistura de corantes pelo processo foto-Fenton aplicado na presença de esferas de alginato de ferro e radiação artificial. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=3 e concentração de H_2O_2 : 100 mgL^{-1} . 83

Figura 45. Modificação do perfil espectral durante a degradação de soluções

aquosas contendo o corante Azul Qr-19 (50 mg L^{-1}) pelo processo foto-Fenton aplicado na presença de esferas de alginato de ferro e radiação solar. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=3 e concentração de H_2O_2 : 100 mgL^{-1} . 84

Figura 46. Modificação da cor, da área espectral integrada, do teor de carbono orgânico total e da concentração de peróxido de hidrogênio durante a degradação de soluções aquosas contendo o corante Azul Qr-19 (50 mg L^{-1}) pelo processo foto-Fenton aplicado na presença de esferas de alginato de ferro e radiação solar. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=3 e concentração de H_2O_2 : 100 mgL^{-1} . 85

Figura 47. Imagens dos materiais obtidos a partir de uma solução de quitosana, gotejada sobre soluções aquosas de NaOH nas concentrações: 0,1; 0,2; 0,5; 0,7; 1,0 e $2,0 \text{ molL}^{-1}$. 90

Figura 48. Representação esquemática das ligações cruzadas entre duas cadeias poliméricas da quitosana com glutaraldeído. 92

Figura 49. Proposta de interação do glutaraldeído pelo grupamento $-\text{NH}_2$ da quitosana. 93

Figura 50. Proposta de interação do glutaraldeído pelo grupamento $-\text{OH}$ da quitosana. 94

Figura 51. Mecanismo para a reação da quitosana com o glutaraldeído. 94

Figura 52. Mesa agitadora orbital onde foram realizados os experimentos de adsorção de ferro nas esferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído. 95

Figura 53. Representação da concentração de íons ferrosos adsorvido pelas esferas de quitosana reticulada com solução de glutaraldeído 0,1% (v/v) em função do tempo. Massa de adsorvente 100 mg; concentração de Fe^{2+} de 50 a 200 mgL^{-1} ; volume da solução de Fe^{2+} 200 mL; pH=3, temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) e agitação de 120 rpm. 96

Figura 54. Espectros de absorção na região do infravermelho da amostra de 97

quitosana pura e quitosana reticulada com glutaraldeído (Glu).

Figura 55. Curva de titulação potenciométrica da solução de quitosana pura em ácido clorídrico ($0,3 \text{ molL}^{-1}$). Os pontos representam a média de três determinações. O quadro menor ilustra a primeira derivada da curva de titulação, sendo que os pontos máximos representam os pontos de inflexão. 98

Figura 56. Curva de titulação potenciométrica da solução de quitosana reticulada com glutaraldeído (0,1%) em ácido clorídrico ($0,3 \text{ molL}^{-1}$). Os pontos representam a média de três determinações. O quadro menor ilustra a primeira derivada da curva de titulação, sendo que os pontos máximos representam os pontos de inflexão. 99

Figura 57. Comportamento da viscosidade reduzida em função concentração da solução de quitosana. Temperatura de 25°C , solvente utilizado: solução aquosa de ácido acético $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e solução aquosa de NaCl $0,2 \text{ molL}^{-1}$. $k = 1,8 \times 10^{-3}$ e $\alpha = 0,93$. 101

Figura 58. Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das esferas de quitosana/ferro com aumento: 19X (A); 30X (B); 65X (C) e 500X (D). 102

Figura 59. Fotomicrografia da esfera de quitosana com ferro para a identificação e quantificação dos elementos químicos presentes na amostra nas 5 regiões em destaque. 103

Figura 60. Mapeamento químico para o ferro na esfera de quitosana/ferro. 105

Figura 61. EPR das esferas de quitosana/ferro em nitrogênio líquido. 106

Figura 62. Espectro Mossbauer para a quitosana/Fe obtido a 298 K. 107

Figura 63. Propostas de estruturas para o complexo quitosana /ferro. 108

Figura 64. Difrátogramas de Raios-X da quitosana linear (A) e das esferas reticuladas com glutaraldeído (B) e das esferas reticuladas com glutaraldeído e ferro. 109

Figura 65. Termograma obtido para a amostra de quitosana pura, sem reticulação. Aquecimento realizado desde a temperatura ambiente até 1000°C ,

sob taxa de aquecimento de 10 °C/min. em atmosfera oxidante. 110

Figura 66. Termograma obtido para a amostra de quitosana após reticulação com glutaraldeído e antes da inserção do ferro. Aquecimento realizado desde a temperatura ambiente até 1000 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min. em atmosfera oxidante. 111

Figura 67. Termograma obtido para a amostra de quitosana após reticulação com glutaraldeído e após a inserção do ferro. Aquecimento realizado desde a temperatura ambiente até 1000 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min. em atmosfera oxidante. 111

Figura 68. Análise de calorimetria exploratória diferencial para a amostra de quitosana pura. 113

Figura 69. Análise de calorimetria exploratória diferencial para a amostra de quitosana reticulada com glutaraldeído antes da inserção do ferro. 114

Figura 70. Análise de calorimetria exploratória diferencial para a amostra de quitosana reticulada com glutaraldeído após a inserção do ferro. 115

Figura 71. Representação geométrica do planejamento fatorial 2^3 empregado para a matriz quitosana com ferro, seguindo as condições experimentais expressas na Tabela 11. 117

Figura 72. Representação geométrica do segundo planejamento fatorial 2^3 empregado para a matriz quitosana com ferro. 118

Figura 73. Acompanhamento espectrofotométrico UV-Vis de degradação do corante Azul Qr-19 50 mgL⁻¹ pelo processo Fenton utilizando esferas de quitosana/ferro. 120

Figura 74. Acompanhamento espectrofotométrico UV-Vis de degradação do corante Azul Qr-19 50 mgL⁻¹ pelo processo foto-Fenton artificial utilizando esferas de quitosana com ferro. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=5 e concentração de H₂O₂:100 mgL⁻¹ 121

Figura 75. Acompanhamento da redução da cor; da área espectral total; do carbono orgânico total e da concentração de peróxido de hidrogênio pelo processo foto-Fenton com luz artificial utilizando esferas de quitosana com ferro

para a degradação do corante Azul Qr-19 (50 mgL^{-1}). Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=5 e concentração de H_2O_2 : 100 mgL^{-1} . 122

Figura 76. Modificação da cor e da área espectral integrada de soluções aquosas de corante Azul Qr-19 (50 mg L^{-1}) em função de processos de adsorção com a matriz quitosana, fotólise e sistema UV/ H_2O_2 . 123

Figura 77. Acompanhamento espectrofotométrico por UV-Vis da degradação da mistura de corantes pelo processo foto-Fenton artificial utilizando ferro imobilizado nas esferas de quitosana. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=5 e concentração de H_2O_2 : 100 mgL^{-1} . 124

Figura 78. Acompanhamento da redução da área espectral total; do carbono orgânico total (COT) e da concentração de peróxido de hidrogênio pelo processo foto-Fenton com luz artificial utilizando esferas de quitosana com ferro para a degradação da mistura de corantes. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=5 e concentração de H_2O_2 : 100 mgL^{-1} . 125

Figura 79. Acompanhamento espectrofotométrico UV-Vis de degradação do corante Azul Qr-19 pelo processo foto-Fenton solar utilizando esferas de quitosana/ferro. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=5 e concentração de H_2O_2 : 100 mgL^{-1} . 126

Figura 80. Acompanhamento da redução da cor; da área espectral total; do carbono orgânico total e da concentração de peróxido de hidrogênio pelo processo foto-Fenton com luz solar utilizando esferas de quitosana/ferro para a degradação do corante Azul Qr-19 (50 mgL^{-1}). Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=5 e concentração de H_2O_2 : 100 mgL^{-1} . 127

Figura 81. Acompanhamento espectrofotométrico UV-Vis de degradação da mistura de corantes pelo processo foto-Fenton solar utilizando esferas de quitosana com ferro. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=5 e concentração de H_2O_2 : 100 mgL^{-1} . 128

Figura 82. Acompanhamento da redução da área espectral total; do carbono orgânico total e da concentração de peróxido de hidrogênio pelo processo foto-Fenton com luz solar utilizando esferas de quitosana com ferro para a

degradação da mistura de corantes. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=5 e concentração de H_2O_2 :100 mgL^{-1} . 129

Figura 83. Avaliação do reuso das esferas de quitosana com ferro na degradação do corante Azul Qr-19 (50 mgL^{-1}) pelo processo foto-Fenton com luz solar. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=5 e concentração de H_2O_2 :100 mgL^{-1} . Os dados apresentados são relativos ao 1^o; 3^o e 5^o uso das esferas. 130

Figura 84. Processo produtivo da empresa que forneceu o efluente. 132

Figura 85. Acompanhamento espectrofotométrico UV-Vis de degradação do efluente têxtil pelo processo foto-Fenton solar utilizando esferas de quitosana/ferro. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=6 e concentração de H_2O_2 :100 mgL^{-1} . 133

Figura 86. Acompanhamento da redução da área espectral total e da concentração de peróxido de hidrogênio pelo processo foto-Fenton com luz solar utilizando esferas de quitosana/ferro para a degradação do efluente têxtil. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=6 e concentração de H_2O_2 :100 mgL^{-1} . 134

Figura 87. Avaliação do índice de germinação das sementes de *lactuca sativa* em função do tempo de degradação do efluente têxtil pelo processo foto-Fenton solar utilizando esferas de quitosana com ferro. Tempo de crescimento das sementes: 5 dias. 136

Figura 88. Gráfico da descoloração do corante Azul Qr-19 em função do tempo para o processo foto-Fenton utilizando luz artificial. 141

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Carga típica das águas residuais das indústrias têxteis	8
Tabela 2. Potencial redox de alguns oxidantes	18
Tabela 3. Sistemas típicos de processos oxidativos avançados	19
Tabela 4. Principais características das esferas de alginato de ferro formadas a partir de soluções de sulfato ferroso, nas concentrações indicadas	53
Tabela 5. Valores determinados para a viscosidade relativa (n_r); viscosidade específica (n_{sp}) e viscosidade reduzida (n_{red}) para soluções de alginato de sódio (Temperatura de 25°C; solvente água deionizada. $K = 7,30 \times 10^{-5}$ e $\alpha = 0,92$)	59
Tabela 6. Resultados da análise das esferas de alginato de cálcio modificadas com ferro por espectrometria de raios-x de energia dispersiva (EDS).	62
Tabela 7. Planejamento fatorial 2^3 (com ponto central em triplicata) utilizado para verificar o efeito do pH; da quantidade de esferas de alginato de ferro e da concentração de peróxido de hidrogênio na degradação do corante azul Qr-19 (50 mg L ⁻¹) pelo processo foto-Fenton utilizando luz artificial (Volume: 250 mL; Tempo de reação: 5 min; Resposta: % de descoloração em 5 minutos).	75
Tabela 8. Valores de viscosidade relativa (n_r); viscosidade específica (n_{sp}) e viscosidade reduzida (n_{red}) para a quitosana. Temperatura de 25°C, solvente utilizado: solução aquosa de ácido acético 0,1 molL ⁻¹ e solução aquosa de NaCl 0,2 molL ⁻¹ . $k = 1,8 \times 10^{-3}$ e $\alpha = 0,93$.	100
Tabela 9. Porcentagem em massa dos elementos químicos identificados nos pontos de 1 a 5 da micrografia das esferas de quitosana com ferro, em destaque na Figura 52.	104
Tabela 10. Porcentagem atômica dos elementos químicos identificados nos	104

pontos de 1 a 5 da micrografia das esferas de quitosana com ferro

- Tabela 11.** Planejamento fatorial 2^3 (com ponto central em triplicata) utilizado para verificar o efeito do pH; da quantidade de esferas de quitosana com ferro e da concentração de peróxido de hidrogênio na degradação do corante Azul Qr-19 (50 mg L^{-1}) pelo processo foto-Fenton utilizando luz artificial (Volume: 250 mL; Tempo de reação: 15 min). Resposta: % de descoloração. 116
- Tabela 12.** Resultados obtidos pelas matrizes alginato e quitosana em todos os processos estudados. FT (Fenton); F.FT.ART (foto-Fenton com luz artificial); F.FT.SOL (foto-Fenton com luz solar) na degradação do corante Azul Qr-19 e na mistura de corantes em função do tempo de tratamento. 138
- Tabela 13.** Actinometria dos reatores utilizados. 140
- Tabela 14.** Parâmetros cinéticos determinados para os processos estudados. 142

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	- Área relativa subespectral
C.I.	- <i>Color index</i>
COT	- Carbono orgânico total
CPC	- Cilíndrico Parabólico Composto
DBO	- Demanda Bioquímica de Oxigênio
DL ₅₀	- Dose letal para 50% da população
DQO	- Demanda Química de Oxigênio
DSC	- Calorimetria exploratória diferencial
DTA	- Primeira derivada da análise termogravimétrica
E°	- Potencial padrão de redução
EDS	- Espectrometria de energia dispersiva de raios-x
EPR	- Espectroscopia de ressonância paramagnética
ETE	- Estação de tratamento de esgoto
FT	- Fenton
F.FT.ART	- Foto-Fenton com luz artificial
F.FT.SOL	- Foto-Fenton com luz solar
G	- Gulurônico
G _A	- Número de sementes que germinaram nas amostras
G _C	- Número de sementes que germinaram no controle
GD	- Grau de desacetilação
Glu	- Glutaraldeído
HO ₂ ·	- Radical hidroperoxila
IG	- Índice de germinação
KDa	- Quilograma por mol
K _H	- Constante de Huggins
L _A	- Comprimento das raízes nas amostras
L _C	- Comprimento das raízes no controle
M	- Manurônico
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
[η]	- Viscosidade intrínseca
(η _{red})	- Viscosidade reduzida
(η _{rel})	- Viscosidade relativa

(η_{sp}) – Viscosidade específica

$\cdot\text{OH}$ – Radical hidroxila

POA's – Processos Oxidativos Avançados

qe - Quantidade de ferro adsorvido

rpm – Rotações por minuto

$t_{1/2}$ – Tempo de meia vida

Tg – Temperature de transição vítrea

TGA – Análise termogravimétrica

USEPA – Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos

UV - Ultravioleta

UV-A – Comprimento de onda na faixa de 315 – 400nm

UV-B – Comprimento de onda na faixa de 280 – 315nm

UV- vis – Ultravioleta visível

δ - Deslocamento isomérico

Δ - Deslocamento quadrupolar

λ - Comprimento de onda

Γ - Largura de linha a meia altura

RESUMO

A água é considerada, atualmente, como o principal constituinte de todos os organismos vivos. No entanto, nas últimas décadas, esse valioso recurso vem sendo ameaçado pelas ações indevidas do homem, as quais acabam resultando em prejuízos para a própria humanidade. Um dos aspectos mais relevantes com relação à boa qualidade dos recursos hídricos consiste na contaminação por corantes oriundos do segmento industrial têxtil. Sob este ponto de vista, o principal objetivo deste trabalho de pesquisa consistiu no preparo e caracterização de formas imobilizadas de ferro em matrizes poliméricas naturais (alginato e quitosana), visando a sua utilização em estudos de degradação de corantes têxteis por processos Fenton e foto-Fenton. Inicialmente, o efeito de variáveis experimentais foi investigado por sistemas de planejamento fatorial de experimentos, utilizando o corante azul QR-19. Nestes estudos preliminares o processo Fenton apresentou baixa capacidade de degradação, para ambos os sistemas catalíticos em avaliação. Nos estudos envolvendo a matriz alginato/Fe, o processo foto-Fenton com luz artificial promoveu a descoloração completa do corante Azul Qr-19 e a redução de 90% do carbono orgânico total (COT) em 120 minutos de tratamento. O processo fotoassistido por luz solar apresentou melhor eficiência, cujo tempo de tratamento foi de 45 minutos para total descoloração do corante com redução de 75% do COT. Para a mistura de corantes o processo não foi eficiente devido à decomposição do material em tempo superior a 150 minutos. Utilizando a matriz de quitosana/Fe, o tempo para a descoloração completa do corante foi de 180 minutos com 80% da redução do COT quando foi utilizado o processo foto-Fenton com luz artificial. Utilizando a luz solar, o tempo necessário para a total descoloração foi de 120 minutos com redução de 70% do COT. Os processos fotoassistidos utilizando a matriz de quitosana foram também aplicados à mistura de corantes com elevada eficiência de degradação sem que ocorresse a decomposição do material. O estudo de degradação do efluente têxtil foi realizado apenas com a matriz de quitosana, aplicando o processo foto-Fenton com luz solar, para o qual os resultados obtidos foram: 70% de redução da demanda química de oxigênio (DQO) em 300 minutos de tratamento não mostrando sinais de toxicidade, frente aos ensaios realizados com as sementes da *Lactuca Sativa*. Em todos os processos realizados, foi observado que o ferro permaneceu adsorvido nas esferas de material polimérico, o que possibilitou a reutilização do material (matriz de quitosana) por até 5 vezes. Estudos cinéticos demonstraram que o processo fotoassistido por radiação solar

apresentou maior eficiência, com tempo de meia vida inferior ao processo assistido por radiação artificial. Embora todos os estudos tenham sido realizados em escala de bancada, os resultados sugerem um bom potencial dos processos utilizados na remediação de efluentes têxteis.

ABSTRACT

Water is currently considered as the main constituent of all living organisms. However, in recent decades, this valuable resource is being impended by the improper actions of the man, which eventually result in losses to humanity itself. One of the most relevant aspects related to the water resources quality is the contamination proceeding from industrial textile segment. Considering these aspects, the main objective of this work was the preparation and the characterization of immobilized forms of iron ions in natural polymer matrices (alginate and chitosan) aiming their application in textile dyes degradation studies a Fenton and photo-Fenton processes. Initially, the effects of some experimental variables were investigated by factorial design systems, using blue dye QR-19 as standard. The preliminary studies showed that the Fenton process had a lower capacity of degradation for both catalysts systems evaluated. When alginate/Fe system was used, the photo-Fenton process under artificial light promoted a complete decolorization of the blue Qr-19 dye and a 90% reduction of total organic carbon (TOC) in 120 minutes of treatment. The process assisted by solar radiation showed better efficiency, for which the treatment time was 45 minutes for the complete dye decolorization and a TOC reduction of 75%. By the other hand, when dye mixture was used the process was not efficient due to the polymeric matrix decomposition mainly when the treatment time was up to 150 minutes. The system making use of the chitosan/Fe matrix showed a necessary time of 180 minutes for a complete dye decolorization with an 80% TOC reduction when photo-Fenton process under artificial light was used. When solar light was aplyed, the time required for total discoloration was 120 minutes with 70% TOC reduction. The photoassisted processes using chitosan matrix were also applied to the mixture of dyes and the results showed a high degradation dye efficiency without a decomposition of the material. The study of the textile effluent degradation was accomplished only with the chitosan matrix and applying solar photo-Fenton procedure. It was obtained a 70% reduction in chemical oxygen demand (COD) in 300 minutes of treatment and also no toxicity resulting effects were observed when the studies with *Lactuca Sativa* seeds were performed. For all the studies achieved it was observed that the iron remained adsorbed in the spheres of the polymeric material, the chitosan matrix, which allowed the use of the same material by up to 5 times. Kinetic studies demonstrated that the photoassisted process by solar radiation had a higher efficiency, with a half-life lower than the

process assisted by artificial radiation. Even so all the experiments have been acquired in a laboratory-scale the results suggest a promising use of the Fenton processes for remediation of textile effluents.

1. INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A contaminação dos recursos hídricos pode ser apontada como um dos grandes problemas dos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Dentre as várias fontes de contaminação, os processos industriais contribuem de maneira significativa, devido à grande geração de efluentes com elevada carga poluente. Neste contexto, ocupam lugar de destaque as indústrias têxteis, pois estão entre as mais importantes do setor industrial brasileiro.

O grande problema do impacto ambiental relacionado a estas indústrias consiste no elevado consumo de água e o baixo aproveitamento dos insumos, gerando grandes volumes de efluente com elevada carga orgânica e forte coloração devido à presença de corantes que não são fixados às fibras. Existem várias classes de corantes e, destas, destacam-se os corantes reativos do tipo azo, os quais apresentam um ou mais grupamentos $-N=N-$ ligados aos sistemas aromáticos. Os processos mais utilizados para o tratamento destas espécies são os processos físico-químicos e biológicos, porém estes são ineficientes na degradação efetiva destes. No processo de degradação natural dos corantes que contém este grupo pode ocorrer a formação de subprodutos com potencial mutagênico e carcinogênico.

Por este motivo, novos métodos de tratamento estão sendo estudados com o objetivo de remediar com mais eficácia os efluentes industriais, sendo que, destes, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA's), os quais são aplicados na degradação de compostos orgânicos tóxicos e resistentes, como os corantes reativos. Os POA's vêm atraindo grande interesse, por serem processos de tratamento destrutivo. Estes processos são baseados na formação do radical hidroxila ($\cdot OH$), agente oxidante de alta reatividade, que pode reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos, promovendo a total mineralização dos mesmos. Dos POA's mencionados na literatura, os processos Fenton tem merecido especial atenção considerando, principalmente, a sua elevada eficiência e simplicidade operacional. É caracterizado pela reação entre o íon Fe^{2+} e o H_2O_2 para a geração do radical hidroxila. O processo Fenton promove a degradação de muitos poluentes de relevância ambiental, porém a eficiência na degradação pode ser significativamente melhorada se o sistema for assistido por radiação ultravioleta ou visível, passando a ser denominado de sistema foto-Fenton. Uma das principais vantagens do sistema Fenton fotoassistido está representado pela possibilidade da utilização de fontes de radiação menos energéticas, sem perda da eficiência. Um grande avanço dos processos foto-Fenton é a utilização de luz solar como fonte de radiação com elevada

eficiência de degradação, o que confere uma alta potencialidade de aplicação em sistemas contínuos de tratamento.

Uma desvantagem apresentada pelos sistemas citados acima, consiste na necessidade de condições ácidas ($\text{pH} < 3$), de maneira a evitar a precipitação de hidróxido de ferro III. Em função disso, tem sido proposto a utilização de formas imobilizadas de íons ferro, o que, além de permitir o cumprimento das obrigações legais em relação à disposição de ferro, permite trabalhar em faixas mais amplas de pH.

Diante do exposto, o objetivo do presente trabalho consiste na utilização de polímeros naturais: alginato de sódio e quitosana como matrizes para a imobilização de íons férrico e/ou ferroso para a aplicação destes nos processos Fenton, visando a degradação de corantes e contaminantes de efluentes têxteis.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.0. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. 1. A POLUIÇÃO DO MEIO AMBIENTE

A poluição ambiental pode ser apontada como um dos grandes problemas dos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Nos dias atuais, o progresso da civilização e o conseqüente crescimento populacional ocorrem de maneira muito rápida o que, além de implicar em sérios problemas sociais, contribui significativamente para o aumento da poluição ambiental, principalmente em razão da geração de volumes crescentes de resíduos domésticos e industriais. A poluição causada pelo lançamento de poluentes no meio ambiente, de uma forma geral, causa preocupação. Entretanto, é atribuída maior atenção à poluição das águas, um dos recursos naturais mais importantes da Terra, a qual é imprescindível para a geração e a manutenção de todas as formas de vida.

O volume total de água no planeta é estimado em 1,4 bilhões de km³, mas somente 2,7% deste valor corresponde à água doce, sendo que, desta, boa parte encontra-se congelada nos pólos ou armazenada em depósitos subterrâneos. As principais fontes de água potável estão representadas por rios e lagos, os quais representam apenas 0,01% do suprimento total (Pereira e Freire, 2005).

Embora o Brasil seja privilegiado com relação à disponibilidade de água doce, o problema da escassez e da contaminação é uma realidade que está se agravando a cada dia, se medidas de conscientização, preservação e descontaminação não forem tomadas de maneira emergencial (Pereira e Freire, 2005).

Dentre as várias fontes de contaminação dos recursos hídricos, os processos industriais e agrícolas contribuem significativamente, devido à grande geração de efluentes com grande carga poluente.

Dentro deste contexto, destacam-se as indústrias têxteis, as quais estão entre as mais importantes do setor industrial brasileiro, sendo um dos segmentos que mais consome água durante sua atividade (Hassemer e Sens, 2002).

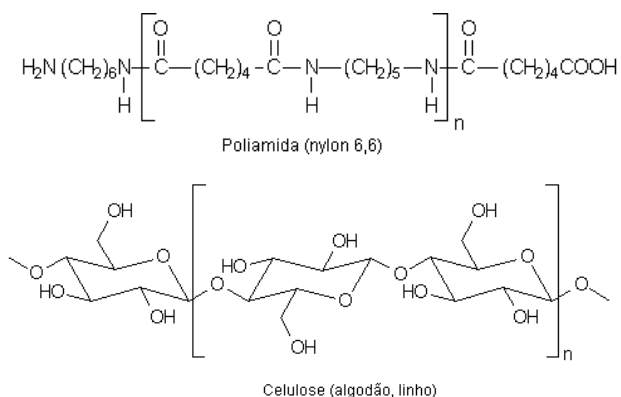
2.2. A INDÚSTRIA TÊXTIL

O caráter industrial das atividades têxteis ocorreu no Brasil somente após a proclamação da independência em 1822. Inicialmente, mesmo apresentando aspectos meramente artesanais, já se previa a evolução econômica desta atividade, a qual estava ligada diretamente às culturas de fibras naturais como o algodão, a juta, a lã, o rami, o linho, a seda, o sisal, entre outros (Coelho, 1996).

A indústria têxtil se modernizou com máquinas e equipamentos e atualmente encontra-se entre as oito maiores atividades industriais, desempenhando um importante papel no aspecto sócio-econômico do país (Sottoriva, 2002). Existem, no Brasil, cerca de 5000 indústrias têxteis, sendo que, destas, 11% correspondem a empresas de grande porte, 21% de pequeno e médio porte e 68 % às micro empresas. Dentro da cadeia produtiva nacional, os estados de Santa Catarina e São Paulo são os maiores pólos têxteis em volume de produção do Brasil (Hessember e Sens, 2002).

As fibras naturais ou sintéticas são as principais matérias primas do setor. Dentre as fibras naturais, figuram: algodão, lã, linho, entre outros. Por outro lado, as fibras artificiais e sintéticas são fabricadas a partir de produtos naturais de composição macromolecular (animal/vegetal) como a viscose, o acetato de celulose, dentre outros. A Figura 1 apresenta a estrutura química de algumas fibras têxteis de importância comercial.

Exemplos de fibras naturais:



Exemplos de fibras sintéticas:

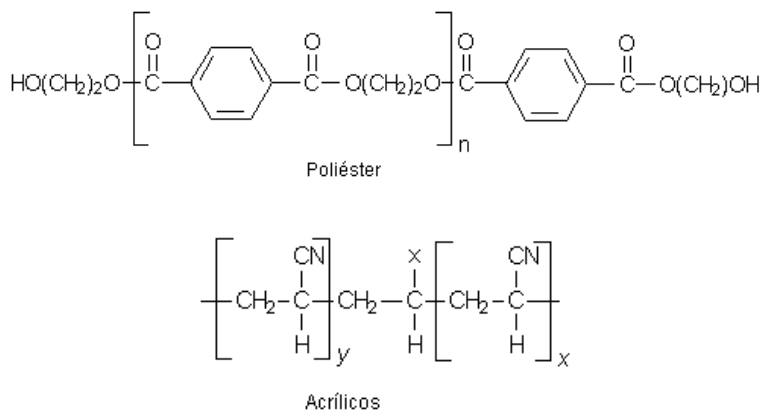
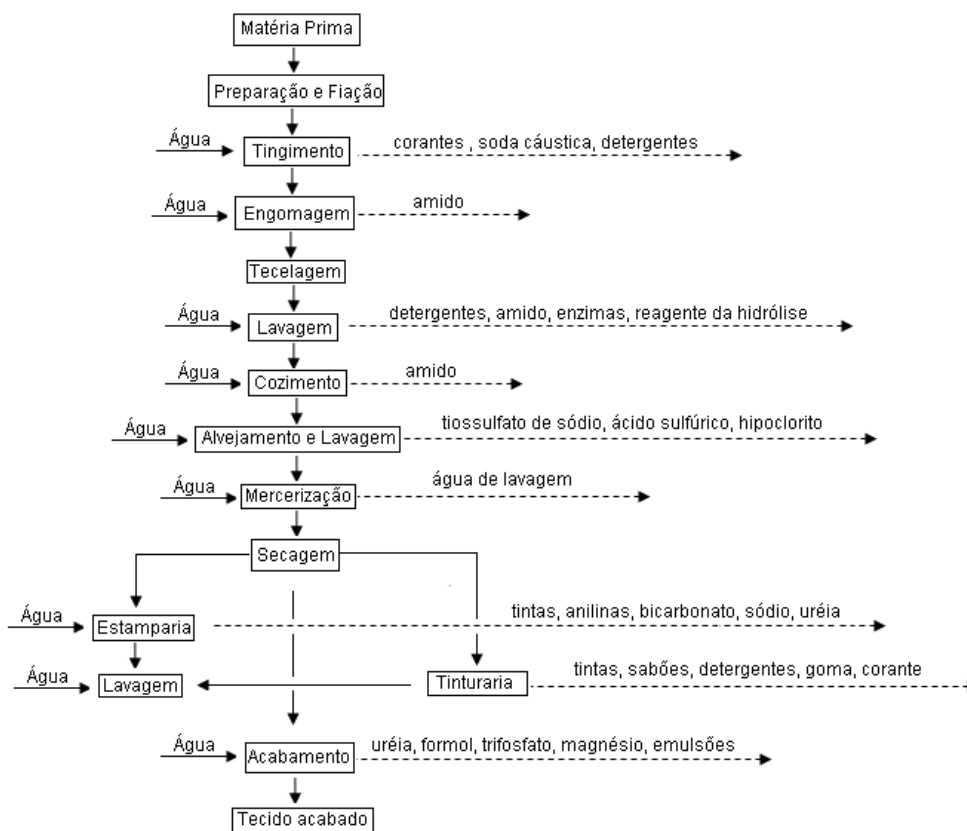


Figura 1. Representação das estruturas químicas dos principais grupos presentes em fibras têxteis naturais e sintéticas.

Mesmo depois da inserção das fibras sintéticas, o algodão ainda continuou a ser a fibra mais beneficiada e industrializada (Martins, 1997). O consumo anual de fibras têxteis no Brasil é de 8 quilos por habitante, sendo que, para 2020, existe uma projeção de consumo de aproximadamente 9 quilos de fibras por habitante/ano (Toledo, 2003).

O grande problema do impacto ambiental relacionado ao descarte deste tipo de efluente para este ramo da atividade é o elevado consumo de água (aproximadamente 50 litros por kg de tecido beneficiado) e o baixo aproveitamento dos insumos, já que, em geral, estima-se que 90% das espécies químicas utilizadas são descartadas para o efluente (Robinson, *et al.* 2001). Inúmeras são as etapas responsáveis pela geração de efluentes durante todo o processo fabril têxtil. A Figura 2 apresenta um fluxograma das etapas deste processo e os despejos gerados em cada fase do processamento.



Fonte: Lopes, 1999

Figura 2. Fluxograma representativo dos despejos provenientes do processamento de tecidos de algodão e sintéticos.

O maior consumo de água e conseqüentemente, maior geração de efluente está nas etapas de tingimento, lavagem e acabamento. A carga poluente presente nesse efluente está diretamente relacionada com o tipo de fibra utilizado no tecido cru (Sauer, 2002). A composição média de um efluente têxtil típico é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Carga típica das águas residuais das indústrias têxteis

Tipo de produto	% sobre o total
Agentes de engomagem	57
Umectantes e detergentes	18
Auxiliares de tingimento	7
Ácidos orgânicos	7
Preparação da fiação	5
Redutores	3
Corantes/ branqueadores ópticos	1
Outros	1

Fonte: Correia, *et al.* 1994

Segundo Soares (1998), a composição média dos efluentes da indústria têxtil pode ser representada por: sólidos totais, na faixa de 1000 a 1600 mg L⁻¹; demanda bioquímica de oxigênio (DBO), de 200 a 600 mg L⁻¹; alcalinidade total de 300 a 900 mg L⁻¹ e sólidos em suspensão, de 30 a 50 mg L⁻¹. Essa caracterização do efluente apenas define as ordens de grandeza da sua características, pois a composição é dependente do processo e do tipo de fibra processada.

A implementação de Leis e Normas Ambientais cada vez mais restritivas e a criação de mercados cada vez mais competitivos vêm exigindo que as empresas sejam mais eficientes, do ponto de vista produtivo e ambiental, ou seja, o aumento da produção industrial deverá estar aliado a um menor gasto de insumos e menor geração de poluentes.

Embora exista uma grande variedade de substâncias químicas presentes nos efluentes têxteis, a grande dificuldade encontrada pelas indústrias do ramo está centrada, principalmente, no controle e na remoção dos corantes presentes nos efluentes residuais. Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes seja perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação destes em processos industriais.

2.2.1. CORANTES

A grande revolução na química dos corantes ocorreu em 1856, com a descoberta casual do primeiro corante sintético. William Henry Perkin, tentando sintetizar quinino através da anilina, obteve um corante de cor violeta (roxo Mauvein). Perkin havia sintetizado a malveína e essa descoberta se tornou o marco inicial de um grande desenvolvimento simultâneo da química orgânica e dos corantes sintéticos (Conchon, 1995).

Os corantes são compostos orgânicos que possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente. São coloridos devido à presença de grupos cromóforos tais como nitro, azo, carbonila, antraquinona, entre outros (Hao *et al.*, 2000). Além dessas substâncias, a cor requer também a presença de grupos doadores e receptores de elétrons, responsáveis pela fixação dos corantes ao material, conhecidos como auxocromos. Algumas estruturas características são apresentadas na Figura 3, cujos grupamentos cromóforos estão em destaque.

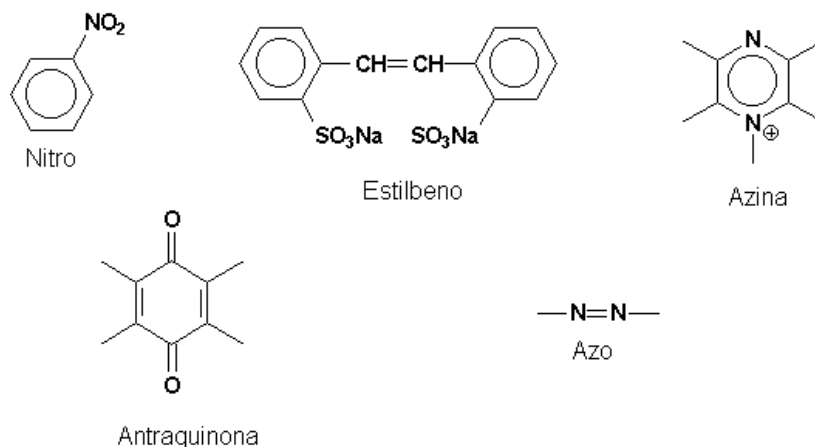


Figura 3. Representação de algumas unidades estruturais dos corantes.

Os primeiros corantes sintéticos foram derivados a partir do trifenilmetano, logo após, vários químicos começaram a trabalhar com derivados da antraquinona para a preparação de corantes. Hoje, este é o segundo maior grupo de corantes utilizados (Conchon, 1995).

Em virtude da alta demanda, milhões de compostos químicos coloridos têm sido sintetizados nos últimos 100 anos, dos quais cerca de 10.000 são produzidos em escala industrial. Entretanto, estima-se que apenas aproximadamente 2000 tipos de

corantes estão disponíveis para a indústria têxtil (Guaratini e Zanoni, 2000). Essa diversidade é justificada, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas. Além disso, a fibra colorida deve atender à demanda do consumidor.

A estabilidade da molécula do corante está diretamente associada à força da ligação química entre os átomos presentes nos grupos cromóforos e nos auxocromos (Hao *et al.*, 2000). Por outro lado, os grupos auxocromos (em geral, grupos sulfônicos) tornam a molécula do corante solúvel em meio aquoso e aumentam a afinidade pelas fibras no processo de tingimento. Um dos aspectos mais importantes dos corantes é a sua durabilidade, ou sua propriedade de permanência sem alteração da cor, cuja propriedade é denominada de resistência ou solidez à luz.

A forma de fixação da molécula do corante às fibras geralmente é realizada em solução aquosa e pode envolver basicamente 4 tipos de interação (Guaratini e Zanoni, 2000):

1. Interações iônicas: são tingimentos baseados em interações mútuas entre o centro positivo dos sais de amônio e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa (Figura 4). Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados no tingimento de fibras do tipo lã, seda e poliamida.

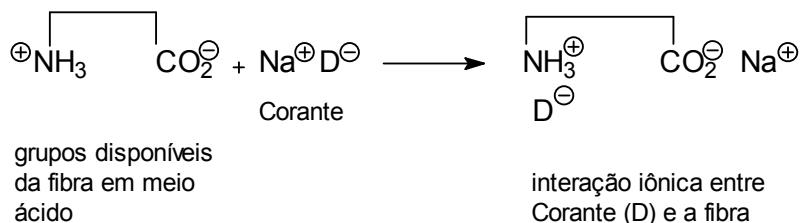


Figura 4. Ilustração da interação iônica entre o corante (D) e os sais de amônio da fibra de lã.

2. Interações de Van der Waals: são tingimentos baseados na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são “ancoradas” firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta atração é especialmente efetiva quando a molécula do corante é linear e longa e pode, assim, se aproximar o máximo possível da molécula da fibra. Exemplos característicos deste tipo

de interação são encontrados no tingimento da lã e poliéster com corantes que possuem alta afinidade.

3. Interações de Hidrogênio: são tingimentos provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados ao corante e par de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados no tingimento de lã, de seda e de fibras sintéticas como acetato de celulose (Figura 5).

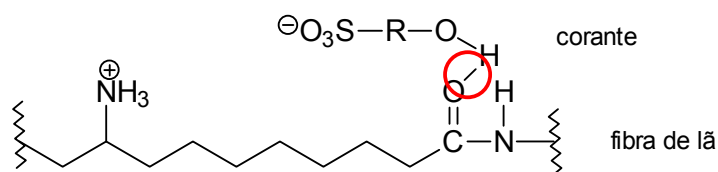


Figura 5. Representação esquemática da interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carbonila da fibra de lã.

4. Interações Covalentes: são provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo um grupo reativo (grupo eletrofílico) e resíduos nucleofílicos da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são o tingimento da fibra de algodão (Figura 6).

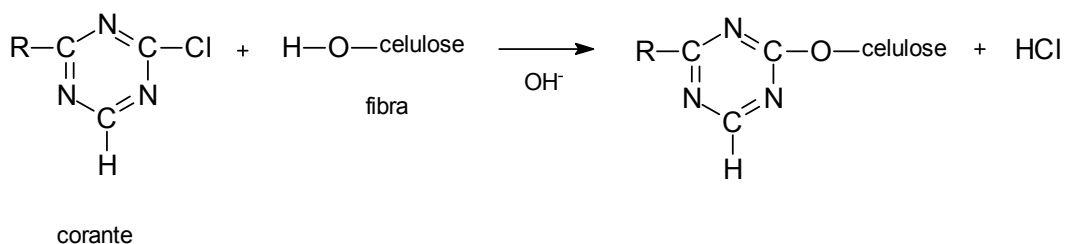


Figura 6. Representação esquemática da interação covalente entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão.

De acordo com a aplicação, os corantes podem ser divididos em ácidos; básicos; dispersos; à tina; sulfurosos e reativos (Guaratini e Zanoni, 2000), os quais serão descritos a seguir.

- *Corantes ácidos*: são sais de ácidos que possuem propriedades corantes. Grupos carboxílicos, nítricos ou sulfônicos podem aparecer na molécula. Fazem o tingimento direto à lã e à seda e não possuem afinidade por fibras vegetais. São muito utilizados pela indústria de couro.

- *Corantes básicos*: são sais com grupos básicos na molécula. Sua maior aplicação é na indústria de papel e fibras sintéticas.

- *Corantes dispersos*: formam soluções coloidais com água das quais as fibras sintéticas extraem o corante. São utilizados principalmente para poliéster.

- *Corantes à tina*: derivados de antraquinona, insolúveis em água. Em meio básico produzem um derivado solúvel. O tingimento se dá por oxidação. São utilizados 96% são utilizados para o tingimento da fibra de algodão.

- *Corantes sulfurosos*: para tingir fibras celulósicas; são corantes altamente insolúveis em água, aplicados após redução com sulfeto de sódio. Representam uma pequena classe de corantes e geram resíduos altamente tóxicos, porém constituem um segmento importante na economia por apresentarem baixo custo e boas propriedades de fixação.

- *Corantes reativos*: contém grupo reativo (eletrofílico) que forma ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, grupos amino das poliamidas e grupos amino, hidroxila ou tióis das fibras protéicas. Essa ligação covalente entre o corante e a fibra confere uma maior estabilidade da cor.

Das mais variadas classes de corantes, destacam-se os corantes reativos, os quais constituem uma classe que vem sendo utilizada em escala crescente pelas indústrias têxteis devido à sua reatividade com as fibras e estabilidade da cor. Os corantes reativos são empregados 93% para o tingimento do algodão, 5% para a viscose e 2% para o linho (Lee e Pavlostathes, 2004; Lourenço *et al.*, 2001;). A molécula do corante reativo pode ser definida pelos seguintes sistemas estruturais: um sistema cromofórico, que é parte responsável pelo fenômeno da cor; um grupo

sulfonato, responsável pela solubilidade e caráter aniônico do corante e um grupo reativo, que forma uma ligação covalente com as fibras de celulose.

Dentre os corantes reativos, um maior destaque com relação aos aspectos de toxicidade deve ser dado aos azocorantes (Pereira e Freire, 2005; Pinheiro *et al.*, 2004).

2.2.1.1. TOXICIDADE ASSOCIADA AOS CORANTES

Dois aspectos devem ser avaliados com relação à toxicidade dos corantes: os efeitos agudo e crônico que estes podem trazer à saúde e ao meio ambiente.

O efeito agudo ocorre após uma exposição, de curta duração, enquanto que o efeito crônico surge após um longo período de exposição ao produto.

Embora não haja evidências que permitam correlacionar o descarte de corantes com a manifestação de toxicidade aguda, já foi comprovado que o processo de degradação natural de corantes azo leva à formação de subprodutos mais tóxicos que o corante de partida, tipicamente aminas, benzidinas e outros intermediários com potencial mutagênico e carcinogênico (Ozturk e Abdullah, 2006; Pinheiro *et al.*, 2004; Gottlieb *et al.*, 2003; Guaratini e Zanoni, 2000). Por este motivo, é importante minimizar a exposição aos mesmos, uma vez que os efeitos nocivos à saúde podem levar meses ou até anos para se desenvolver (Silva-Filho, 1994; Brown e De Vito, 1993). Adicionalmente, a cor, além de contribuir com a poluição visual, uma vez que os corantes são facilmente detectáveis a olho nu, sendo visíveis, para alguns casos, em concentrações tão baixas quanto 1 ppm, pode causar sérias modificações na atividade fotossintética dos corpos de água (Kang *et al.*, 2002; Guaratini e Zanoni, 2000).

A avaliação do grau de toxicidade oral dos corantes, medido através da dose letal para 50% da população ensaiada (DL₅₀), tem demonstrado que apenas um número reduzido de corantes pode apresentar toxicidade aguda (DL₅₀ < 5g/Kg), tipicamente corantes catiônicos e di-azo (Guaratini e Zanoni, 2000).

Diante de todo o problema ambiental relacionado com a presença destas espécies nos efluentes, as indústrias vêm desenvolvendo processos de remediação de maneira a minimizar os efeitos tóxicos dos corantes presentes no ambiente (Kunz *et al.*, 2002; Robinson *et al.*, 2001; Slokar e Lemarechal, 1998).

2.3. TECNOLOGIAS CONVENCIONAIS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES

Devido à grande complexidade dos efluentes industriais e à diversidade de compostos que podem ser encontrados nos mesmos, cada estudo de viabilidade de tratamento deve ser realizado de maneira isolada, ou seja, os processos desenvolvidos devem ser direcionados a um tipo particular de efluente. Em função disso, muitas alternativas têm sido utilizadas, destacando os processos físico-químicos e biológicos que são amplamente utilizados no tratamento de efluentes industriais têxteis, particularmente.

2.3.1. OS PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS

Os processos físico-químicos são fundamentados, principalmente, em sistemas de precipitação seguida de floculação (Robinson *et al.*, 2001). Em geral, estes processos permitem uma depuração dos efluentes, com uma redução significativa de volume, entretanto, baseiam-se somente em uma transferência de fase do contaminante, sem que este seja totalmente destruído (Figura 7). Por se tratar de um processo não destrutivo, a disposição final dos lodos que contém uma elevada concentração de contaminantes adsorvidos (Figura 7c) torna-se um problema crítico, pois a disposição final deste lodo contendo o corante passa a ser um novo problema (Georgiou *et al.*, 2002).

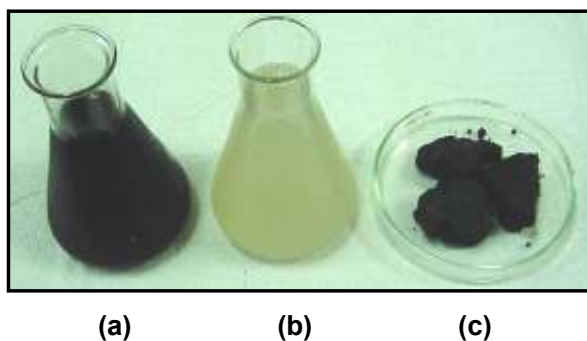


Figura 7. Foto do efluente têxtil sem tratamento **(a)**, efluente têxtil após tratamento físico-químico **(b)** e lodo gerado após tratamento físico-químico **(c)**.

2.3.2. OS PROCESSOS BIOLÓGICOS

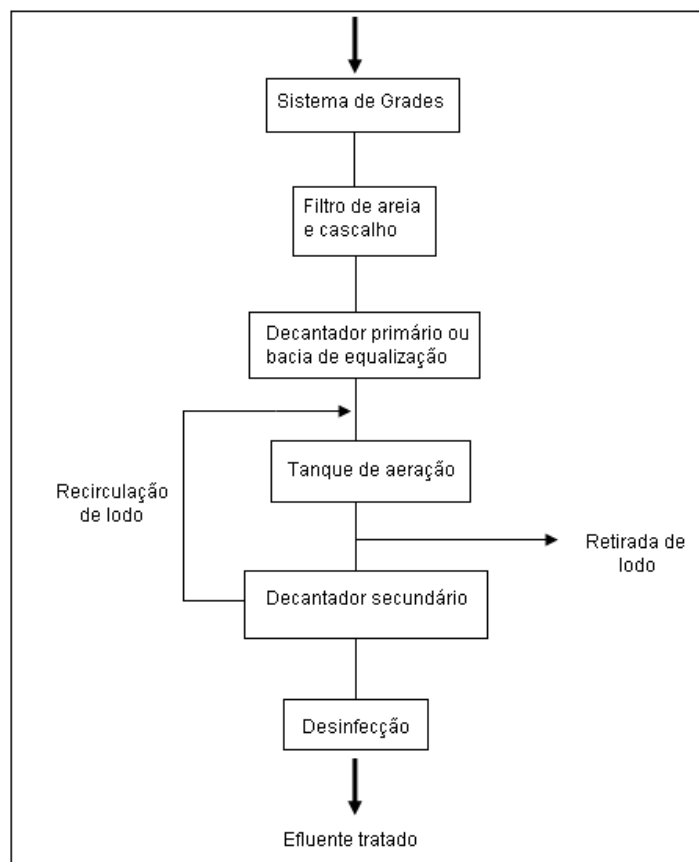
O processo biológico consiste na oxidação de poluentes orgânicos empregando microrganismos. É uma técnica bastante utilizada devido ao baixo custo e à sua versatilidade.

A capacidade de certos microrganismos para degradar substâncias orgânicas tóxicas é um fato documentado (Freire, 2002). O tratamento biológico é fundamentado na utilização dos compostos tóxicos de interesse como substrato para o crescimento e a manutenção de microrganismos. Os processos biológicos mais utilizados são as lagoas aeróbias e os sistemas de lodo ativado.

As lagoas aeróbias são usadas como tratamento de descargas orgânicas leves provenientes de efluentes de outras lagoas. A eficiência de remoções de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e DQO (Demanda Química de Oxigênio) é geralmente baixa. Porém, a função principal é a destruição de microrganismos patogênicos, além da redução de nutrientes e sólidos em suspensão.

Este tipo de lagoa para tratamento de águas residuárias compreende unidades rasas necessárias para manter as condições aeróbias. O desempenho da lagoa depende exclusivamente do oxigênio produzido pelas algas, sendo ele transferido quase que por toda a lagoa através da turbulência dos ventos.

Os sistemas de lodos ativados (Figura 8) consistem na agitação dos efluentes na presença de microrganismos e ar, durante o tempo necessário para metabolizar e flocular uma grande parte da matéria orgânica (Lourenço *et al.*, 2001). Infelizmente, o processo apresenta o grande inconveniente de ser bastante susceptível à composição do efluente (cargas de choque), além de produzir um grande volume de lodo.



Fonte: Kunz *et al.*, 2002

Figura 8. Diagrama de uma estação de tratamento de efluentes utilizando lodo ativado, tipicamente empregado para tratamento de efluente têxtil.

Os processos biológicos, embora bastante utilizados devido ao baixo custo e à possibilidade de tratamento de grandes volumes de efluente, podem apresentar dificuldades operacionais, por serem sensíveis às condições ambientais e às características do efluente. No caso dos efluentes têxteis, a utilização dos processos biológicos para a degradação dos corantes fica comprometida uma vez que os corantes reativos costumam ser resistentes a este tipo de tratamento, mesmo após tempos de retenção prolongados (Meriç *et al.*, 2004).

Em função dos inconvenientes acima salientados, novos métodos de tratamento estão sendo estudados com o objetivo de remediar com mais eficácia os efluentes industriais. Dentre estes métodos destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA's) (El-Dein *et al.*, 2003; Kunz *et al.*, 2002), os quais podem ser aplicados na degradação de compostos orgânicos tóxicos e resistentes, como os corantes reativos (Torrades *et al.*, 2004).

2.4. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA'S)

A busca por tecnologias limpas e altamente eficientes com alto poder de destruição de poluentes e com menor custo possível vem se tornando constante, devido às imposições legais cada vez mais rigorosas no que diz respeito à qualidade do descarte líquido. Dentro deste contexto, os Processos Oxidativos Avançados vêm crescendo e difundindo-se bastante nos últimos anos, principalmente por serem processos de tratamento destrutivos da espécie contaminante, ou seja, o mesmo não é simplesmente transferido de fase, mas sim, degradado totalmente através de uma série de reações químicas, não sendo geradas espécies tóxicas.

A utilização de oxidantes fortes para o tratamento e desinfecção de água é bastante antiga e iniciou em 1886. No entanto, somente em 1973 é que foi usada, pela primeira vez, a terminologia “Tecnologias de Oxidação Avançada”, em um trabalho apresentado no Simpósio Internacional de Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes. Neste trabalho foi utilizada a combinação de ozônio e radiação ultravioleta para oxidar complexos de cianeto. Pouco tempo antes, Fujishma e Honda descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO_2 gerando hidrogênio e, em 1976, foi publicado o primeiro trabalho utilizando fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa quanto em gasosa (Teixeira e Jardim, 2004). Estes trabalhos foram o ponto de partida para que estas tecnologias fossem conhecidas e difundidas.

Os POA's são baseados na geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), o qual possui um elevado potencial padrão de redução, perdendo apenas para o flúor, como pode ser observado na Tabela 2. Devido à elevada reatividade do radical hidroxila, este pode reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos, promovendo a total mineralização dos mesmos até CO_2 e H_2O (Nogueira *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2003; Couto *et al.*, 2002; Chamarro *et al.*, 2001). Tais processos são limpos e não seletivos e podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa como em fase gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida.

Tabela 2. Potencial redox de alguns oxidantes

Espécie	Potencial Redox (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: Teixeira e Jardim, 2004

Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes como ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), semicondutores como dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO) ou por radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) (He *et al.*, 2008; Deneshvar *et al.*, 2008; Behnajady *et al.*, 2008).

Os POA's são divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos, nos quais os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação ultravioleta. Os principais tipos de POA's estão citados na Tabela 3 (He *et al.*, 2008; Deneshvar *et al.*, 2008).

Todos os processos têm como principal característica a geração de radicais hidroxila. Estes, quando gerados, reagem rápida e indiscriminadamente com muitos compostos orgânicos, ou por adição às duplas ligações ou por abstração de um átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas, resultando em radicais orgânicos que reagem com o oxigênio para iniciar uma série de reações de degradação terminando nos produtos de mineralização (equações 1 e 2), como CO₂, H₂O e produtos de menor massa molar (Nogueira *et al.*, 2007).



Tabela 3. Sistemas típicos de processos oxidativos avançados

HOMOGÊNEOS		HETEROGÊNEOS	
Com Irradiação	Sem Irradiação	Com Irradiação	Sem Irradiação
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ (foto-Fenton)	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	Catalisador/UV	Eletro-Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	O_3/OH^-	Catalisador/ H_2O_2 / UV	
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton)		
O_3/UV			

Os processos oxidativos avançados sofrem a influência de vários fatores, como a concentração do contaminante orgânico e do oxidante utilizado, as características da fonte luminosa, a geometria do reator, o pH, a temperatura e a presença de ânions. Além disso, quando dióxido de titânio é usado como oxidante, há ainda a influência das propriedades deste, da sua concentração e da sua forma cristalina (Teixeira e Jardim, 2004).

Os POA's possuem uma série de vantagens, dentre as quais podem ser citadas:

- Mineralizam o poluente, não ocorrendo apenas o processo de transferência de fase;
- São muito usados para compostos resistentes aos outros tipos de tratamento;
- Transformam produtos recalcitrantes em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados em processos combinados, como pré ou pós tratamento;
- Tem forte poder oxidante com elevada cinética de reação;
- Geralmente não precisam de pós tratamento ou disposição final;
- Se for usado oxidante em concentração suficiente, mineralizam o contaminante e não geram subprodutos;
- Geralmente melhoram as propriedades organolépticas da água tratada;
- Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando em menor custo;
- Possibilitam tratamento *in situ*.

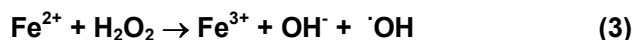
Dentre os processos citados na Tabela 3, o Fenton e o foto-Fenton têm sido bastante documentados para a degradação de várias espécies tóxicas, incluindo os

corantes têxteis (Arslan-Alaton *et al.*, 2009; Papić *et al.*, 2009; Meriç *et al.*, 2004; Nam *et al.*, 2001), os quais serão citados a seguir.

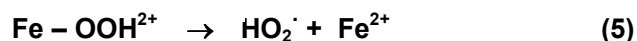
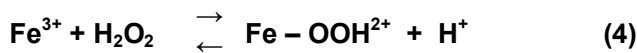
2.4.1. PROCESSO FENTON ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

A reação de Fenton foi descrita pela primeira vez em 1894, porém a sua aplicação como processo oxidativo para destruição de compostos orgânicos tóxicos não havia sido utilizada até os anos 60 (Huang *et al.*, 2001). Atualmente, o processo é utilizado com sucesso na remediação de diversos tipos de efluentes industriais (Papić *et al.*, 2009; Neyens e Baeyens, 2003; Nam *et al.*, 2001).

O processo caracteriza-se pela reação entre o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio para a geração do radical hidroxila (Equação 3) (Nogueira *et al.*, 2007; Utset *et al.*, 2000; Wu *et al.*, 1999;).



Os íons férrico (Fe^{3+}) recém gerados (Eq. 3) podem, também, catalisar a decomposição do H_2O_2 em água e oxigênio. Íons ferroso e radicais são formados nesta sequência de reações, conhecidas como reação *like*-Fenton (Equação 4 e 5):



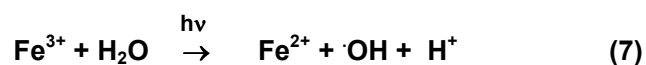
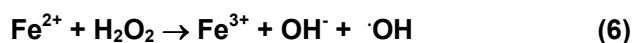
Somente após quase um século do primeiro trabalho envolvendo a reação de Fenton, esta começou a ser aplicada na oxidação de contaminantes orgânicos em águas, efluentes e solo (Nogueira *et al.*, 2007). O sistema Fenton tem sido utilizado com sucesso no tratamento de águas e efluentes contendo fenóis e clorofenóis (Pera-Titus *et al.*, 2004; Esplugas *et al.*, 2002; Kwon *et al.*, 1999), ácidos orgânicos (Beltran-Heredia *et al.*, 2001), pesticidas organofosforados (Badawy *et al.*, 2006), surfactantes não-iônicos (Lin *et al.*, 1999), hidrocarbonetos derivados de petróleo (Mater *et al.*, 2007; Tiburtius *et al.*, 2005) e aromáticos policíclicos (PHAs) (Nadarajah *et al.*, 2002), trihalometanos (Tang e Tassos, 1997), material lixiviado de aterro sanitário (Lopez *et*

al., 2004), efluentes de indústria alimentícia (Ahmadi *et al.*, 2005) e papelreira (Perez *et al.*, 2002) e corantes (Lucas e Peres, 2006; Meriç *et al.*, 2004), além de propiciar o aumento da biodegradabilidade de compostos orgânicos em geral (Papić, *et al.*, 2009; Chamarro *et al.*, 2001).

Embora o processo Fenton seja uma alternativa eficiente na degradação de vários poluentes de relevância ambiental como citado acima, esta eficiência pode ser significativamente melhorada se o sistema for assistido por fontes de radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) (Kositzki *et al.*, 2004; Freire, *et al.*, 2000), caracterizando o processo como foto-Fenton.

2.4.2. PROCESSO FOTO-FENTON ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/h\nu$)

O processo Fenton, quando associado à radiação UV-B (280 a 320nm), UV-A (320 a 400nm) ou VIS (400 a 800nm), é denominado Foto-Fenton. Com a presença de radiação, ocorre a regeneração das espécies ferrosas (Fe^{2+}), que reagem com o H_2O_2 do meio, fechando assim o ciclo catalítico e produzindo dois radicais hidroxila para cada mol de H_2O_2 decomposto inicialmente (Equação 6 e 7) (Nogueira *et al.*, 2007; Ghaly *et al.*, 2001; Utset *et al.*, 2000; Xie *et al.*, 2000).



O efeito da radiação na degradação de um contaminante orgânico foi estudado, primeiramente, por Pignatello e colaboradores que observaram um aumento significativo na degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) sob irradiação e na presença de H_2O_2 e Fe^{3+} (Pignatello *et al.*, 1992)

Os estudos de degradação de substâncias tóxicas utilizando processo foto-Fenton continuam satisfazendo os pesquisadores. Arslan-Alaton e colaboradores comprovaram a eficiência do processo foto-Fenton na degradação de azo corantes com aproximadamente 100% de descoloração e 60% na redução do teor de carbono orgânico total em apenas 45 minutos (Arslan-Alaton, 2009).

Uma das principais vantagens do sistema Fenton fotoassistido está representado pela possibilidade da utilização de fontes de radiação menos energéticas, sem perda da eficiência. Um grande avanço dos processos foto-Fenton é

a utilização de luz solar como fonte de radiação com elevada eficiência de degradação (Nogueira *et al.*, 2007; Carneiro *et al.*, 2007; Malato *et al.*, 2003; Wu *et al.*, 1999; Bauer, 1994), o que confere uma alta potencialidade de aplicação em sistemas contínuos de tratamento.

2.4.2.1. PROCESSO FOTO-FENTON ATIVADO POR RADIAÇÃO SOLAR

A grande potencialidade oferecida pelos POAs está representada, sem dúvida, pela utilização da radiação solar, uma vez que a geração artificial de fótons, necessária para a degradação de poluentes, é a principal fonte de custos durante a operação de um processo fotocatalítico para o tratamento de efluentes. Assim, o uso da radiação solar emerge como uma alternativa econômica e ecologicamente viável, uma vez que se trata de uma fonte renovável de energia, aumentando a possibilidade para aplicações industriais.

Nas últimas duas décadas, vários reatores fotocatalíticos solares para tratamento de água têm sido desenvolvidos e testados, sendo que a eficiência de degradação de diferentes classes de compostos orgânicos tóxicos tem tornado o processo Foto-Fenton ativado por luz solar bastante atrativo (Kositzi *et al.*, 2004; Emilio *et al.*, 2002; Rodriguez *et al.*, 2002).

Tradicionalmente, os coletores solares são classificados pelo nível de concentração solar que podem alcançar. De acordo com esta classificação, os coletores são de baixa, média e alta concentração. Entretanto, esta classificação somente considera a eficiência térmica dos coletores solares. Um fato importante a ser destacado é que, diferentemente dos coletores convencionais térmicos, além do fator temperatura, a quantidade da radiação é também muito importante (Cardona, 2001). Sendo assim, os coletores mais adequados e viáveis às aplicações comerciais são os Coletores Parabólicos Compostos (CPC)(Figura 9), sistemas que, de maneira simples e econômica, permitem o uso da radiação direta e difusa.



Fonte: Malato *et al.*, 2007

Figura 9. Imagem de um sistema piloto de Coletores Parabólicos Compostos (CPC).

Os CPCs são reatores estáticos com uma superfície refletora complexa ao redor do cilindro reator. Nesta concepção, praticamente toda radiação é aproveitada (direta e difusa), sendo que a radiação refletida é distribuída na parte inferior do tubo o que faz com que toda a circunferência seja iluminada. É constituído de parábolas refletoras que convergem a irradiação incidente a tubos de polietileno transparente ou vidro borossilicato fixados paralelamente à mesma. O ângulo de inclinação do conjunto de parábolas pode ser ajustado, de modo a obter o máximo de aproveitamento da radiação solar. O fato deste tipo de reator apresentar a simplicidade do reator de fluxo laminar, porém com maior aproveitamento da radiação, tem contribuído para sua maior utilização na degradação de pesticidas, surfactantes, efluentes industriais, entre outros compostos (Kositz *et al.*, 2004; Malato *et al.*, 2004; Malato *et al.*, 2003; Malato *et al.*, 2002).

Garcia e colaboradores utilizaram a luz solar para a degradação de efluentes têxteis reais e relataram que a eficiência do processo foi de 100% na redução do teor de carbono orgânico dissolvido após 6 horas de tratamento (Garcia, *et al.* 2009).

Assim como para todos os processos de tratamento de efluentes, os sistemas Fenton e foto-Fenton apresentam suas limitações.

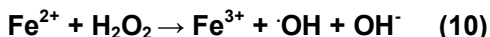
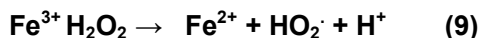
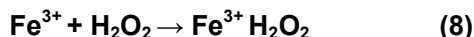
Uma desvantagem apresentada pelos sistemas Fenton e foto-Fenton consiste na necessidade de condições ácidas ($\text{pH} < 3$), de maneira a evitar a precipitação de hidróxido de ferro III. Este inconveniente promove a necessidade da remoção de consideráveis quantidades de lodo após o tratamento, além de interferir na incidência da radiação no sistema, diminuindo a eficiência do processo (Neyens e Baeyens, 2003).

Em função disso, vários trabalhos citam a utilização de formas imobilizadas de íons férrico e/ou ferroso em matrizes orgânicas ou inorgânicas para o uso em processos fotoquímicos (Martinez *et al.*, 2005; Bozzi *et al.*, 2004; Bozzi *et al.*, 2003; Lu, 2000).

2.4.3. PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON UTILIZANDO FERRO IMOBILIZADO

O uso de formas imobilizadas de ferro para a aplicação em processos Fenton e foto-Fenton é bastante promissor, pois, além de permitir o cumprimento das obrigações legais em relação à disposição de ferro, possibilita o tratamento em uma faixa mais ampla de pH. Além disso, muitas vezes permite a reutilização do sistema imobilizado. Fatores estes de grande importância para o desenvolvimento de um sistema de tratamento em grande escala (Martinez *et al.*, 2005).

O processo Fenton heterogêneo ainda não foi suficientemente estudado, mas foi sugerido por Kwan que a formação de radicais hidroxila deveria acontecer através das reações representadas pelas equações de 8 a 10 (Kwan, 2003).



A oxidação de compostos orgânicos depende da fase em que se encontra o óxido de ferro presente no compósito (Oliveira *et al.*, 2003); podendo ocorrer através dos radicais $\cdot\text{OH}$ ou $\text{HO}_2\cdot$.

Nos últimos anos, vem aumentando os estudos de degradação de substâncias tóxicas por processos oxidativos avançados utilizando espécies de ferro imobilizadas em matrizes sólidas e os resultados se mostram promissores, como alguns citados a seguir.

Liu e colaboradores estudaram a degradação da poliacrilamida com pH de aproximadamente 7 pelo sistema foto-Fenton utilizando ferro imobilizado em sílica e os resultados demonstraram uma degradação de 94% em 90 minutos com redução do teor de carbono orgânico total da ordem de 70% em 180 minutos (Liu, *et al.* 2009).

Chen e colaboradores utilizaram ferro imobilizado em montmorilonita para a fotodegradação do corante reativo laranja brilhante utilizando luz visível. A descoloração do corante foi de 98 % em 140 minutos com redução do teor de carbono orgânico total de aproximadamente 50 % (Chen, *et al.* 2009).

Dentre os vários trabalhos que relatam a utilização de materiais poliméricos para a imobilização de ferro, a membrana de Nafion® (Figura 10) tem sido bastante relatada (Kiwi *et al.*, 2002; Sabhi e Kiwi, 2001; Maletzky e Bauer, 1999) e, segundo Kiwi, o sistema fofo-Fenton utilizando Fe-Nafion promove uma completa degradação de compostos recalcitrantes em pequeno tempo de tratamento (Kiwi *et al.*, 2002).

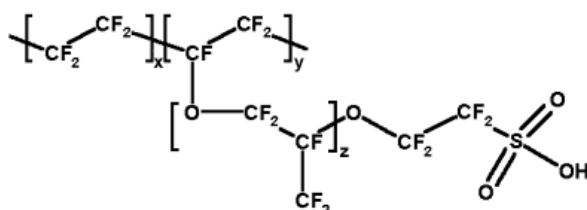


Figura 10. Estrutura química do Nafion

Embora a membrana de Nafion seja uma eficiente alternativa para a imobilização do íon, seu uso passa a ser inadequado uma vez que possui um custo muito elevado, tornando a sua utilização inviável (Liu *et al.*, 2009). Por este motivo, o estudo de novos materiais contendo grupos que permitam a imobilização de Fe^{2+} e ou Fe^{3+} , através de atração eletrostática ou de ligação química iônica, passa a ser de grande importância.

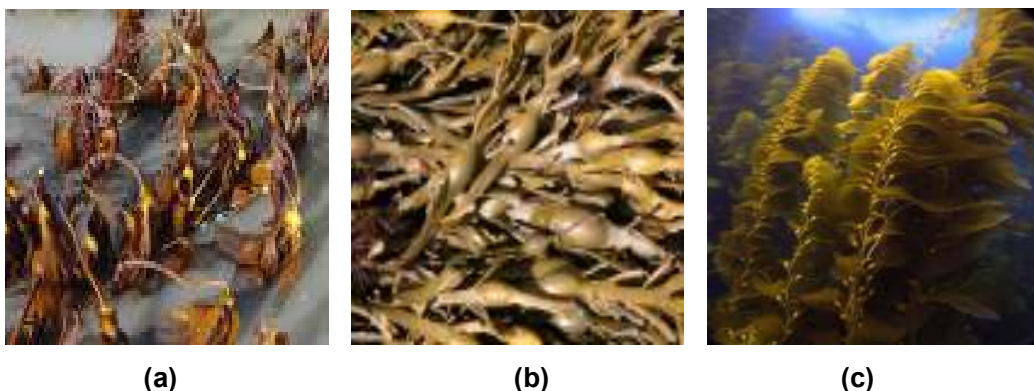
Dentro deste âmbito, a utilização de polímeros obtidos de fontes naturais, tais como os polissacarídeos tem atraído muita atenção devido à abundância, por não prejudicarem o meio ambiente e por serem potenciais substitutos para polímeros sintéticos na aplicação que se almeja.

Os polissacarídeos compreendem uma distinta classe de biopolímeros, produzidos por organismos vivos. Exibem uma ampla variedade de estruturas químicas complexas com diferentes funções fisiológicas e uma ampla faixa de aplicações. Em termos químicos, existem como hemiacetais ou acetais. O hemiacetal possui grupos $-OH$ e $-OR$ no mesmo átomo de carbono. Já o acetal possui dois grupos $-OR$ no mesmo átomo de carbono. Os polissacarídeos formam os principais componentes da estrutura das paredes celulares de crustáceos marinhos, plantas, algas e microrganismos como por exemplo o alginato de sódio e a quitosana.

2.4.3.1. ALGINATO DE SÓDIO

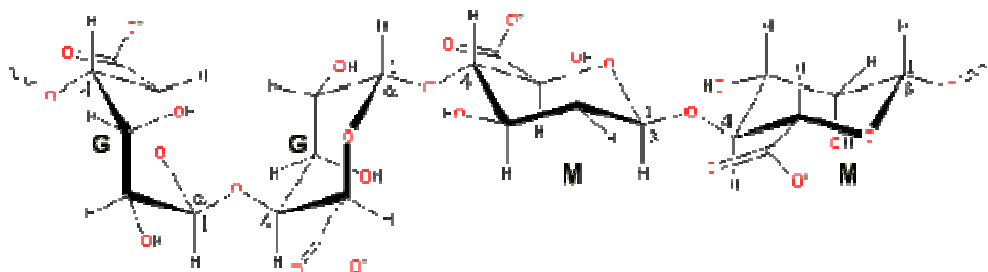
O alginato de sódio é um polímero de ocorrência natural encontrado em algumas bactérias e nas paredes celulares e intracelulares de algas marrons, principalmente *Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum* e *Macrocystis pyrifera* (Figura 11) (Gombotz e Wee, 1998), sendo delas extraído com álcalis diluídos (Gacesa *et al.*, 1992).

Em termos moleculares, o alginato é da família de copolímeros binários, composto por unidades 1-4 de ácido β -D-manurônico (M) e ácido α -L-gulurônico (G), unidas por ligações glicosídicas (Holme *et al.*, 2003) e pode apresentar uma larga variação na composição e na estrutura sequencial (Moe *et al.*, 1995; King, 1983). Estes monômeros são organizados em blocos ao longo da cadeia, que podem ser compostos por blocos de homopolímeros (GG e MM) associados aos blocos alternados (MG) na mesma molécula, como pode ser visto na Figura 12 (Smidsrod, 1974).



Fonte: www.marlin.ac.uk/galleryimage.php

Figura 11. Imagens das algas: *Laminaria hyperborea* (a), *Ascophyllum nodosum* (b) e *Macrocystis pyrifera* (c).



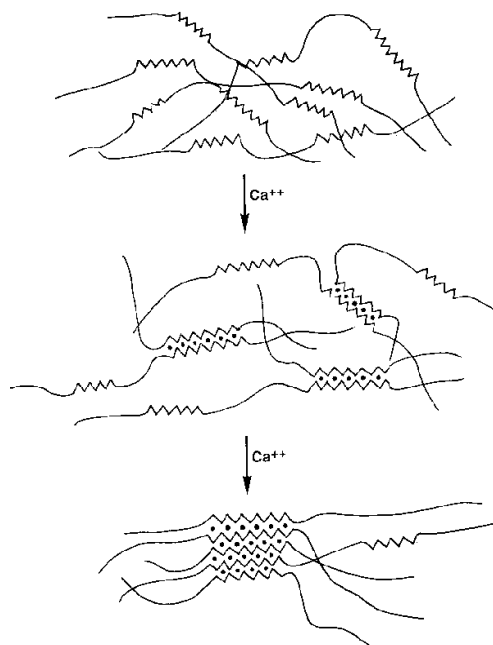
Fonte: <http://www.lmfarma.com.br/imagens/faqalginato01.png>

Figura 12. Representação da estrutura do polímero natural alginato.

A diferença na seqüência e no conteúdo de blocos determinará a flexibilidade da cadeia, influenciando na solubilidade e na estabilidade do gel que será formado. Blocos MG, por exemplo, formam cadeias mais flexíveis e mais solúveis em pHs baixos e a estabilidade do gel está diretamente relacionada ao conteúdo de blocos G (Ertesvåg e Valla, 1998).

Alginatos ricos em blocos G formam géis rígidos e quebradiços na presença de íons Ca^{2+} enquanto a predominância de M (em bloco) ou MG resultam em géis elásticos (Gacesa, 1992). A quantidade e a distribuição de cada monômero dependem da espécie, da seção e da idade da alga a partir da qual o alginato foi isolado (Drury *et al.*, 2004). As ligações glicosídicas resultantes nas posições 1 e 4 são equatoriais no β -D-manuronato e axiais no α -L-guluronato (Gacesa, 1988).

Na presença de cálcio e outros cátions divalentes, o alginato possui a propriedade de formar gel, pois o cálcio induz a um efeito cooperativo entre os blocos G formando uma estrutura tridimensional de acordo com o modelo “caixa de ovo” (Figura 13) (Amici, *et al.*, 2008).



Fonte: <http://www.monografias.com/trabajos12/alginato/Image1722.gif>

Figura 13. Modelo “caixa de ovo” para a formação do gel de alginato com íons cálcio.

Segundo Peniche e colaboradores (2004), a reticulação do alginato com íons cálcio é estabelecida pelas unidades gulurônicas, sendo que a força e a porosidade das partículas formadas dependem da origem e da massa molar do polímero, da concentração do cloreto de cálcio e da dispersão do alginato (Peniche *et al.*, 2004). Dependendo da quantidade de cálcio presente no sistema, a associação inter cadeias pode ser temporária ou permanente, ou seja, níveis reduzidos de cálcio induzem ao aumento da viscosidade e uma associação temporária, já em níveis altos de cálcio resultam em precipitação, favorecendo uma associação permanente (George e Abraham, 2006).

A principal aplicação comercial do alginato é na forma de sal, sendo largamente utilizado nas indústrias alimentícia, farmacêutica, têxtil e de papel (Mancini *et al.*, 1996). Derivados de alginato também são usados na indústria de processamento de alimentos para a produção de produtos de carnes, anéis de cebola, recheios de azeitona, *sticks* de caranguejo (Moe *et al.*, 1995) e na indústria de biotecnologia para produção de pérolas para imobilização de células e enzimas (Brodellius, 1984).

Também tem sido utilizado com frequência na encapsulação de proteínas para a sua distribuição controlada dentro do corpo humano (Sreeram *et al.*, 2004; Min e Hering, 1998).

Algumas características como estabilidade em solução aquosa e a possibilidade de imobilização em temperaturas moderadas sem a participação de solventes orgânicos (Gombotz e Wee, 1998) fazem do alginato uma matriz de interesse para a aplicação nos processos fotoquímicos.

2.4.3.2. QUITINA E QUITOSANA

A quitina é uma poliamina acetilada e atóxica, considerada como o principal constituinte do exoesqueleto de crustáceos aquáticos, além de ser um componente do exoesqueleto de insetos e da parede celular de leveduras e fungos. Foi relatado que cerca de 50-80 % da composição orgânica das cascas de crustáceos e da cutícula de insetos consistem de quitina, enquanto que nas leveduras e fungos, a quantidade relativa está na faixa de 30 a 60 % (Peter, 1995).

A quitina é um homopolissacarídeo linear composto por unidades de N-acetil-D-glucosamina em ligação β (1 \rightarrow 4), muito semelhante à estrutura polimérica da celulose com a diferença que o grupo hidroxila (OH) do C₂ de cada unidade glicosídica na celulose é substituído pelo grupo acetamida (NHCOCH₃) na quitina (Muzzarelli, 1978). A Figura 14 ilustra a estrutura dos dois biopolímeros citados, celulose e quitina:

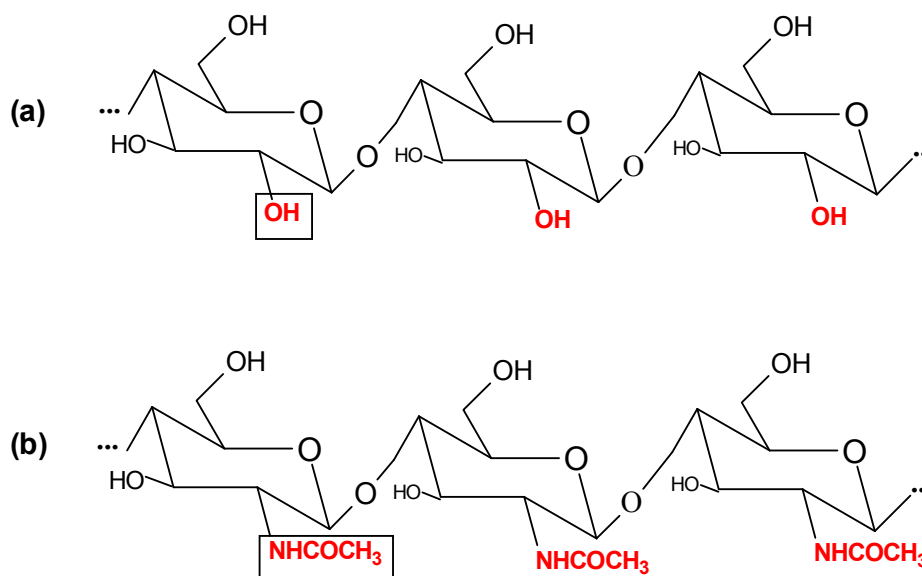


Figura 14. Estrutura da celulose (a) e da quitina (b).

Modificações químicas na molécula de quitina, em geral, são dificultadas em razão deste polissacarídeo possuir estrutura altamente cristalina, com fortes interações entre hidrogênios intra e intermoleculares (Schigemasa *et al.*, 1999). Uma das possíveis modificações é a obtenção de um derivado hidrolisado da quitina, a quitosana a qual é obtida a partir da reação de desacetilação parcial da quitina (Figura 15) (Furlan, 1997; Fiori, 1996; Fávere, 1994; Muzzarelli, 1978). O processo de desacetilação envolve a remoção dos grupos acetil da cadeia molecular da quitina, resultando em grupos amino livres ($-NH_2$) através da reação de hidrólise alcalina em altas temperaturas (Abdel-Fattahetal, 2007; George e Abraham, 2006)

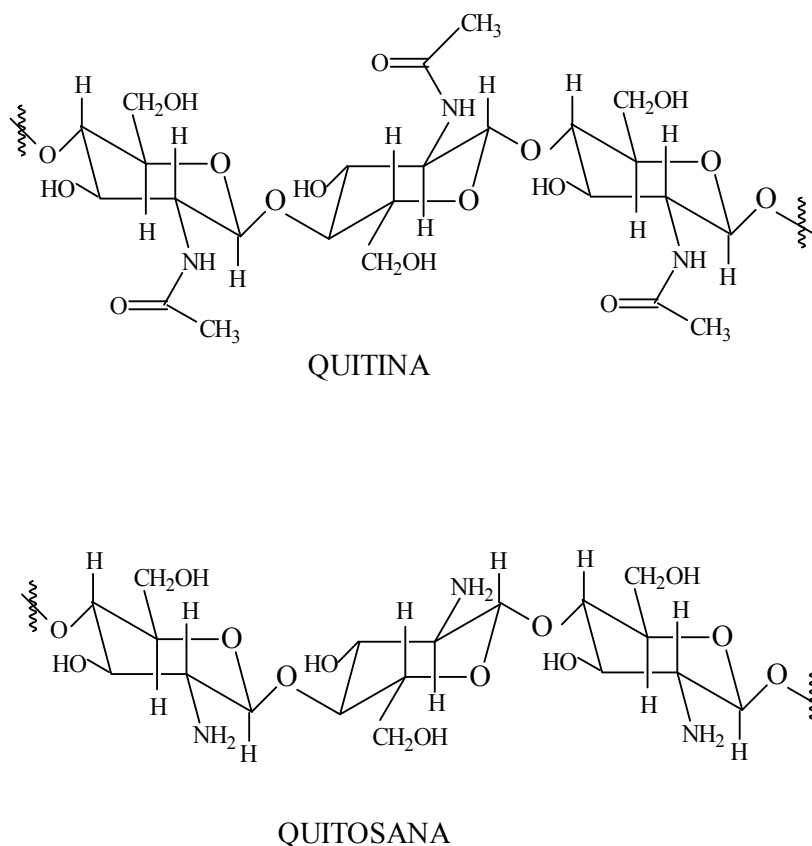


Figura 15. Estrutura química da quitina e da quitosana

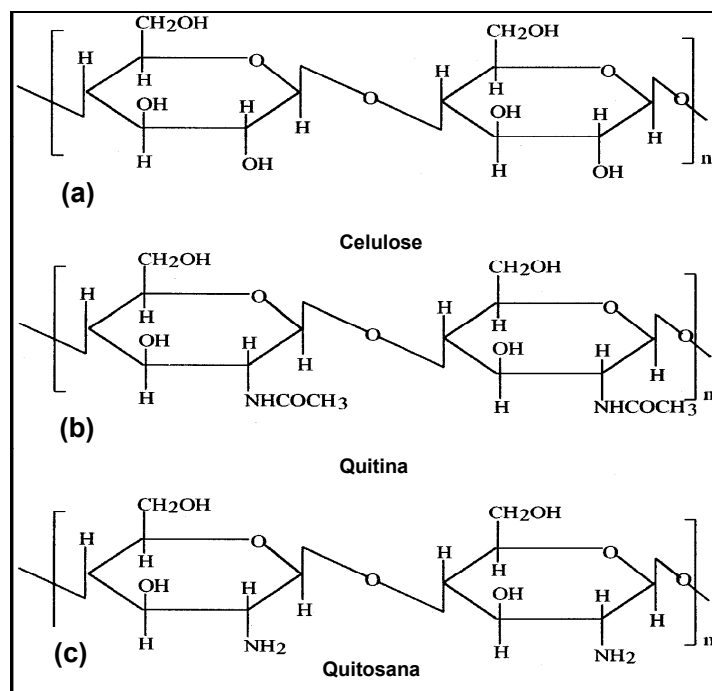
Considerando que a reação de desacetilação da quitina para obtenção da quitosana não é conduzida de modo a se obter um homopolímero 100% desacetilado, estruturalmente, a quitosana é um copolímero constituída pelos copolímeros β -(1 \rightarrow 4)-2-amino 2-desoxi-D-glicose e β -(1 \rightarrow 4)-2-acetamida 2-desoxi-D-glicose, com a presença de grupos amino e grupos hidroxila primários e secundários que podem ser quimicamente modificados (George e Abraham, 2006). Na Figura 16, são mostradas

as estruturas dos polímeros celulose, quitina e quitosana, para efeito comparativo de suas unidades estruturais.

É o segundo biopolímero mais abundante na natureza perdendo somente para a celulose em disponibilidade. Nos últimos anos, a produção de quitosana por fungos, pelo método de fermentação, está ganhando um grande interesse (George e Abraham, 2006).

Embora a quitina e a quitosana sejam considerados biopolímeros distintos, é o grau de desacetilação (GD), definido como a quantidade de monômeros desacetilados em suas cadeias, a que define a forma do biopolímero predominante. Assim, o biopolímero é considerado quitosana quando o grau de desacetilação for superior a 40% (Barros *et al.*, 2006).

O grau de desacetilação típico da quitosana comercial normalmente está entre 70% e 95%, e a massa molar ponderal média entre 10 e 1000 kDa. Propriedades como a biodegradabilidade e o papel biológico da quitosana são dependentes das proporções relativas dos resíduos de N-acetil-D-glucosamina e D-glucosamina (George e Abraham, 2006).



Fonte: Majeti e Kumar, 2000

Figura 16. Estrutura química da celulose (a); quitina (b) e quitosana (c).

A quitosana tem alto potencial para sorção de íons metálicos, corantes e proteínas. É não tóxica, hidrofílica, biocompatível e bactericida. A presença de grande

número de grupos amino da cadeia da quitosana aumenta a capacidade de sorção do polímero, quando comparado à quitina (Nghah *et al.*, 2005).

A maior parte dos polissacarídeos de ocorrência natural, como celulose, ácido algínico, agar, entre outros, são neutros ou ácidos, enquanto que a quitina e a quitosana são exemplos de polissacarídeos básicos (Majeti e Kumar, 2000).

A quitosana é insolúvel em água, mas dissolve-se em soluções aquosas diluídas de ácidos orgânicos, como acético, fórmico e cítrico, além de ácidos inorgânicos como ácido clorídrico diluído, resultando em soluções viscosas. A solubilidade da quitosana está relacionada com a quantidade de grupos amino protonados ($-\text{NH}_3^+$) na cadeia polimérica. Quanto maior a quantidade destes grupos, maior a repulsão eletrostática entre as cadeias e também maior a solvatação em água (Nghah, *et al.*, 2005; Santos *et al.*, 2003;).

A quitosana pode ser facilmente modificada por processos químicos ou físicos para preparar derivados ou para obter a quitosana em diversas formas, como membranas, esferas, gel, microesferas e fibras (Guibal, 2005; Martino, 2005; Torres, *et al.*, 2005), fazendo com que sua aplicação ocorra em diversas áreas como no tratamento de água, na produção de cosméticos, de medicamentos, de aditivos alimentícios, na preparação de membranas semipermeáveis e no desenvolvimento de biomateriais (Macedo *et al.*, 2004; Majeti e Kumar, 2000; Josué *et al.*, 2000).

Das várias aplicações da quitosana relatadas na literatura, o uso para remoção de metais para tratamento de águas vem chamando a atenção pelo grande número de publicações nos últimos anos (Dogan *et al.*, 2009; Beppu *et al.*, 2007; Webster *et al.*, 2007; Laus *et al.*, 2006; Nghah, *et al.*, 2005; Varma *et al.*, 2004; Rhazi, *et al.*, 2002).

Vários estudos também estão sendo realizados com efluentes têxteis, utilizando quitosana diretamente para sorver corantes. Segundo pesquisadores, a eficiência de sorção é elevada (Sakkayawong *et al.*, 2005; Chiou *et al.*, 2003; Pereira *et al.*, 2003), porém com o problema de, ao final do tratamento, possuir uma grande quantidade do sorvente contendo uma elevada concentração do corante. Por este motivo, tem-se estudado a possibilidade de tratamento utilizando a quitosana, sem que sejam formados rejeitos indesejáveis.

Embora existam vários métodos de tratamento para os efluentes têxteis, a proposta deste trabalho consiste no desenvolvimento de uma nova alternativa promissora, utilizando processos oxidativos avançados do tipo foto-Fenton, que já tem sua eficiência comprovada, utilizando biopolímeros como matrizes para suporte de ferro. Esta proposta permite uma ampliação importante na faixa operacional de pH, o que não é possível quando o processo é conduzido utilizando ferro em solução, a

inexistência de geração de lodo ao final do tratamento, além da possibilidade da reutilização do material empregado como matriz de ferro.

3. *OBJETIVOS*

3.0. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVOS GERAIS

O principal objetivo do presente projeto está centralizado no preparo de formas imobilizadas de ferro em suportes poliméricos, de maneira a favorecer o desenvolvimento de processos Fenton aplicáveis na remediação de resíduos industriais têxteis.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparação e caracterização das matrizes poliméricas (alginato de ferro e quitosana com ferro).
- Utilização e avaliação das formas imobilizadas no estudo da degradação de corantes reativos padrão por processos Fenton e foto-Fenton com luz artificial e solar.
- Estudo comparativo entre as matrizes de alginato e quitosana na degradação dos corantes têxteis empregando os diferentes processos degradativos propostos.
- Aplicação da matriz de melhor desempenho na degradação de efluentes têxteis em ensaios de bancada.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.0. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. REAGENTES E SOLVENTES

Alginato de sódio (Vetec) e Quitosana ($d=0,2343 \text{ g mL}^{-1}$, Polymar) foram utilizados sem nenhum tratamento prévio.

Corantes reativos: Azul Remazol Brilhante 19 (Qr-19, C.I. 61200), Amarelo Brilhante 3GP (C.I. 18972), Laranja 16 (C.I. 17757) e Preto 5 (C.I. 20505), procedência Aldrich, foram utilizados em solução aquosa (50 mg L^{-1}). As estruturas destes corantes são apresentadas na Figura 17.

Glutaraldeído (Reagen) recebido em solução aquosa 25% (m/v) e usado como recebido, em soluções aquosas, de 0,05 a 1,00% (m/v).

Soluções aquosas de peróxido de hidrogênio - H_2O_2 - 10% m/v (Peróxidos do Brasil Ltda). Preparadas a partir de uma solução estoque 50% m/v. Quando necessário, a concentração destas soluções foi determinada por titulação permanganométrica.

Soluções aquosas de cloreto ferroso (Vetec) utilizadas sem tratamento prévio.

Outros reagentes (ácidos, bases e sais) e solventes foram de grau analítico P. A., usados como recebidos.

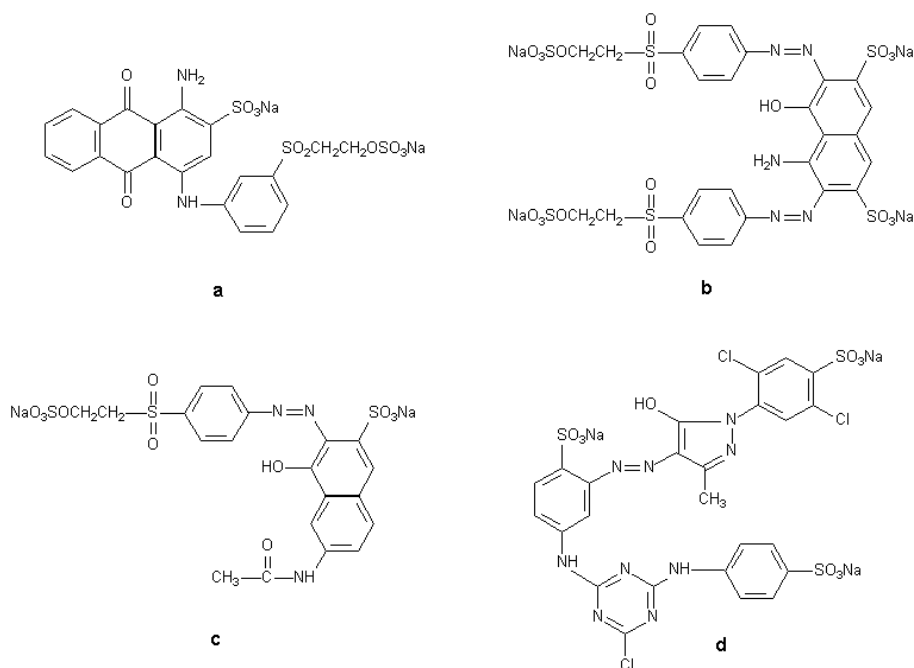


Figura 17. Estrutura química dos corantes reativos: Azul Remazol Brilhante 19 (a), Preto 5 (b), Laranja 16 (c) e Amarelo Brilhante 3G-P (d).

4.2. EFLUENTE TÊXTIL

A amostra de efluente foi gentilmente cedida por uma empresa de tinturaria localizada na região de Curitiba. O resíduo é oriundo de operações de tingimento de fibras de algodão, com as seguintes características: pH 12, demanda química de oxigênio (DQO) de 1552 mg L^{-1} , forte coloração avermelhada e ausência de material particulado.

4.3. METODOLOGIAS

4.3.1. PREPARO DAS ESFERAS DE ALGINATO/FERRO

Inicialmente foi preparada uma solução aquosa de alginato de sódio (3% m/v), a qual permaneceu em repouso por 24 horas à temperatura ambiente, para uma melhor solubilização do polímero. Em seguida, com o auxílio de uma bomba peristáltica, a solução foi gotejada sobre uma solução aquosa de cloreto ferroso em diferentes concentrações: 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, sob agitação. Em seguida foram lavadas com água destilada e obtidas as esferas de alginato de ferro.

4.3.2. PREPARO DAS ESFERAS DE ALGINATO DE CÁLCIO

Foi preparada uma solução aquosa de alginato de sódio (3% m/v), a qual permaneceu em repouso por 24 horas à temperatura ambiente. Em seguida, com o auxílio de uma bomba peristáltica, a solução foi gotejada sobre uma solução aquosa de CaCl_2 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), obtendo-se esferas de alginato de cálcio. As esferas foram lavadas com água destilada e mantidas sob refrigeração até o momento do uso.

4.3.3. PREPARO DAS ESFERAS DE QUITOSANA

As esferas de quitosana foram preparadas a partir de 5 g do polímero, que foram dissolvidos em 100 mL de solução aquosa de ácido acético 5% (m/v). Uma solução viscosa foi formada e deixada em repouso por 24 horas a temperatura ambiente para total solubilização da quitosana. Em seguida, a solução polimérica foi gotejada com o auxílio de uma bomba peristáltica, sobre uma solução de NaOH, cuja concentração variou de 0,1 a 2 mol L^{-1} . Após a formação das esferas, as mesmas foram deixadas por 24 horas na solução de NaOH para completar a precipitação.

Posteriormente, foram lavadas abundantemente com água destilada, até a neutralidade da água de lavagem.

4.3.4. RETICULAÇÃO DAS ESFERAS DE QUITOSANA

Após preparadas, as esferas de quitosana foram submetidas a uma reação de reticulação, colocando 20 g de esferas em um béquer com 250 mL de uma solução aquosa de glutaraldeído, nas concentrações de 0,05, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 e 1,0% (v/v). A mistura reacional foi mantida sob o efeito do reticulador (glutaraldeído) por 24 horas, sob agitação e em temperatura ambiente. Em seguida, as esferas foram lavadas abundantemente com água destilada para retirar o excesso do reticulante e mantidas sob refrigeração em meio aquoso.

4.3.5. SORÇÃO DE FERRO NAS MATRIZES

4.3.5.1. SORÇÃO DE FERRO NAS ESFERAS DE ALGINATO DE CÁLCIO

Em um erlemeyer, quantidades conhecidas de esferas de alginato de cálcio (aproximadamente 0,5g) foram colocadas em contato com 250 mL de solução aquosa de cloreto ferroso nas concentrações que variaram de 50 a 200 mg L⁻¹ de Fe²⁺ em pH=3 durante 10 dias e sob refrigeração. Alíquotas foram retiradas diariamente, após agitação manual, para análise do teor de ferro remanescente em solução.

4.3.5.2. ADSORÇÃO DE FERRO NAS ESFERAS DE QUITOSANA RETICULADAS

Em um erlemeyer, quantidades conhecidas de esferas de quitosana (aproximadamente 0,5 g), reticuladas e sem reticulação, foram adicionadas a 250 mL de soluções aquosas de cloreto ferroso nas concentrações que variaram de 50 a 200 mg L⁻¹ de Fe²⁺ em pH=3, sob agitação orbital (120 rpm) por 96 horas. Alíquotas foram retiradas a cada 30 minutos, para análise do teor de ferro remanescente em solução.

Após a preparação dos materiais, estes foram caracterizados, conforme descrito a seguir.

4.3.6. CARACTERIZAÇÃO DAS MATRIZES POLIMÉRICAS

4.3.6.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS)

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, utilizando microscópio JEOL JSM – 6360 LV. Para a análise, as amostras foram suportadas em fita de cobre.

Paralelamente as amostras foram analisadas por espectrometria de energia dispersiva de Raios X (EDS) através do programa Noran System Six que se encontra acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. Foram realizadas análises qualitativas e quantitativas empregando uma tensão de 15 kV e aumentos de 30 e 1000 vezes para a matriz de alginato e de 19, 30, 65 e 500 vezes para a matriz de quitosana. Para que se obtenha um resultado satisfatório, o feixe de elétrons do MEV realizou a varredura da área total da amostra durante 100 segundos.

4.3.6.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), nas seguintes condições de trabalho: voltagem 40 kV, corrente 40 mA, velocidade de varredura de $0,2^\circ \text{ min}^{-1}$ e *estepe* de 3 seg. As amostras foram preparadas a partir da amostra sólida e acondicionadas em porta amostra de vidro. A análise foi realizada no Departamento de Química da UFPR.

4.3.6.3. ESPECTROMETRIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR)

Amostras sólidas foram acondicionadas em tubo de quartzo, utilizando um espectrômetro operando a uma frequência de 9,5 GHz, com frequência de modulação de 100 KHz, amplitude de modulação de 10,145 G, potência de microondas de 2 mW sob nitrogênio líquido (77 K). A análise foi realizada no Departamento de Química da UFPR.

4.3.6.4. ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

As medidas Mossbauer foram realizadas em temperatura ambiente, em espectrômetro convencional, operando na geometria de transmissão, com aceleração constante e com fonte de ^{57}Co em matriz de Rh. A fonte foi adquirida da Rietverc

GmbH-V Khlopin Radium Institute (Russia) e apresentava atividade inicial de 50 mCi.

O espectrômetro é composto pelos seguintes módulos eletrônicos: transdutor de velocidade (modelo MA-250); Controlador do transdutor (modelo MR 351); detector do tipo contador proporcional, (modelo 454X); pré-amplificador (modelo PEA6); amplificador (modelo 575^a); analisador monocanal (modelo 550A) e analisador multicanal (modelo MCS-Plus). O ajuste numérico dos dados foi realizado com o programa NORMOS, que roda em ambiente DOS e aplica o critério dos mínimos quadrados. Neste aplicativo comercial, cada sítio é representado por um subespectro individual e a soma de todos os subespectros (sítios) corresponde ao espectro teórico total. As análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Mossbauer do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá.

4.3.6.5. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em espectrofotômetro Bio-Rad serie Scalibur (FTS3500 GX), na região compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} , acumulando-se 128 varreduras. As amostras foram analisadas na forma de pastilha de KBr. A análise foi realizada no Departamento de Química da UFPR.

4.3.6.6. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A estabilidade térmica das amostras foi avaliada por termogravimetria, sob atmosfera oxidativa (O_2) empregando uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (da temperatura ambiente até 1000°C). Essa medida foi realizada em equipamento Mettler Toledo TGA/SDTA851^e no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas da UFPR – Lamir.

4.3.6.7. ANÁLISE TÉRMICA POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

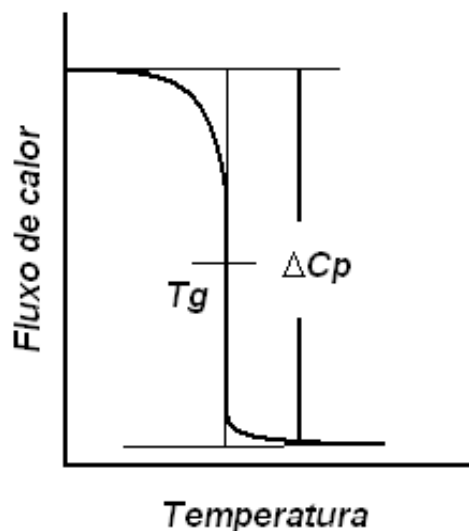
As análises por DSC foram realizadas em um calorímetro NETZCH 230 MAIA. Aproximadamente 12 mg de cada amostra (base alginato ou base quitosana) foram colocados em cápsulas de alumínio seladas. As análises foram conduzidas sob atmosfera de nitrogênio, num fluxo de 50 mL min^{-1} .

As amostras à base de alginato foram submetidas à seguinte programação de temperatura: aquecimento da temperatura ambiente até 170°C (taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Isoterma a 170°C por 5 minutos. Em seguida, procede ao resfriamento

de 170 até - 50°C. Na sequência, a amostra é novamente aquecida até 400 °C, numa taxa de 10°C min⁻¹, sendo em seguida resfriada até temperatura ambiente a 20°Cmin⁻¹.

Para as amostras à base de quitosana foi utilizado a seguinte programação: aquecimento da temperatura ambiente até 160°C (taxa de aquecimento de 10 °C. min⁻¹). Isoterma a 160°C por 5 minutos. Em seguida, procede ao resfriamento de 160 até 50°C (taxa de resfriamento 5 °C min⁻¹). Na sequência, a amostra e novamente aquecida de até 450 °C, numa taxa de 10°C min⁻¹. A seguir, a amostra foi resfriada até temperatura ambiente a 20°C min⁻¹.

A T_g foi determinada traçando-se a tangente das curvas superior (antes da transição-tangente 1) e inferior (após a transição tangente 2). Na sequência, uma 3ª tangente é traçada, a qual contém o maior número de pontos exatamente durante a transição (tangente 3). São demarcados pontos de intersecção entre as retas tangentes 1 e 3 e entre as tangentes 2 e 3. O ponto médio da reta tangente 3 é definido, experimentalmente, como sendo a temperatura de transição vítrea do material (Figura 18) (Lucas et al., 2001).



Fonte: adaptado de Lucas *et al.*, 2001

Figura 18. Determinação da temperatura de transição vítrea.

4.3.6.8. DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR DOS POLÍMEROS

As massas molares dos polímeros lineares foram determinadas através de medidas de viscosidade intrínseca $[\eta]$, empregando 5 soluções de alginato de sódio em água destilada ($1,6 \times 10^{-4}$, 2×10^{-4} , 4×10^{-4} , 6×10^{-4} e 8×10^{-4} g cm⁻³) e 5 soluções de quitosana em uma mistura contendo solução aquosa de ácido acético 0,1 mol L⁻¹ e solução aquosa de cloreto de sódio 0,1 mol L⁻¹ (1×10^{-3} , 2×10^{-3} , 4×10^{-3} e 6×10^{-3} e 8×10^{-3} g cm⁻³).

As medidas de viscosidade foram realizadas em duplicata, utilizando um viscosímetro do tipo Ostwald a uma temperatura de 25 °C. Para obtenção da $[\eta]$, a viscosidade reduzida (η_{red}) foi calculada através das viscosidades relativa (η_{rel}) e específica (η_{sp}), por meio das equações de 11 a 13:

$$\eta_{rel} = \eta / \eta_s \quad (11)$$

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (12)$$

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / C \quad (13)$$

sendo que: η_s é a viscosidade do solvente e C é a concentração da solução polimérica (g cm⁻³).

A viscosidade intrínseca é definida pelo coeficiente linear de um gráfico de η_{red} versus C, de acordo com a equação de Huggins (14), que descreve a viscosidade reduzida como função da concentração:

$$\eta_{red} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C \quad (14)$$

sendo que: k_H é a constante de Huggins, que representa as interações poliméricas e habilidade que o solvente tem em solubilizar o polímero, a uma determinada temperatura.

O valor da massa molar média (M_m) foi calculado através da equação de Staundinger-Mark-Houwink (15), utilizando os valores das constantes K e α obtidos na literatura para cada polímero e para os solventes empregados (Gómez-Díaz e Navaza, 2003; Canella e Garcia, 2001):

$$[\eta] = K M_m^\alpha \quad (15)$$

4.3.6.9. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE DESACETILAÇÃO (GD) DA QUITOSANA PURA E RETICULADA

A quantidade de grupos amino protonáveis foi determinada para a amostra de quitosana, com e sem reticulação, através de ensaios de titulação potenciométrica. Neste método, uma quantidade conhecida de esferas de quitosana (aproximadamente 0,2 g) foi adicionada a 100 mL de uma solução de ácido clorídrico 0,3 mol L⁻¹ por 24 horas o que permitiu a protonação de todos os grupos amino disponíveis. Em seguida, a solução foi titulada com uma solução de hidróxido de sódio 0,2 mol L⁻¹ utilizando fenolftaleína como indicador. Com os valores de pH, foram determinadas as curvas de titulação, mediante a construção de um gráfico volume de NaOH *versus* pH. Com as curvas de titulação, e os respectivos pontos de inflexão, foi possível determinar o percentual de grupos amino presentes no polímero, conforme a Equação 16 (Torre *et al.*, 2005).

$$\% \text{NH}_2 = \frac{C_{\text{NaOH}} \times (V_2 - V_1) \times 161}{m} \times 100 \quad (16)$$

sendo que: C é a concentração da solução de NaOH em molL⁻¹; V₁ e V₂ são os volumes usados para neutralizar o excesso de HCl e para neutralizar a amostra de quitosana protonada, respectivamente, 161 corresponde ao valor da massa molar da unidade monomérica da quitosana e m é a massa de amostra, em gramas, utilizada na titulação.

Tendo sido preparadas e caracterizadas as esferas à base de alginato e de quitosana, estes materiais foram, individualmente, utilizados nos ensaios de sorção, empregando o corante-padrão (Azul Qr-19), e nos processos fotoquímicos, conforme os procedimentos descritos a seguir.

4.3.7. TRATAMENTO DE SOLUÇÕES CONTENDO CORANTES

4.3.7.1. ESTUDOS DE SORÇÃO DE CORANTES NAS ESFERAS POLIMÉRICAS

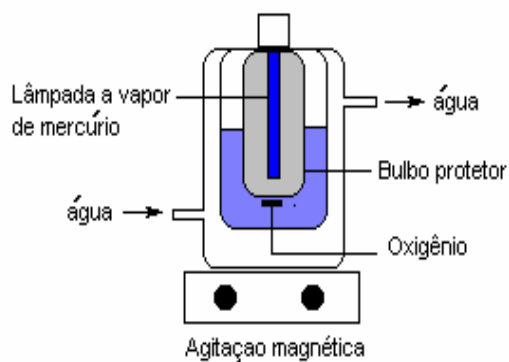
Em um béquer, foram adicionados 250 mL da solução aquosa de corante Azul Qr-19 (50 mg L⁻¹) e 1 g de esferas de alginato/ferro ou esferas de quitosana/ferro, permanecendo sob agitação magnética constante durante 3 horas. Alíquotas da solução foram retiradas em intervalos regulares, sendo avaliadas por espectroscopia UV-Vis, para determinar o grau de descoloração.

4.3.7.2. ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO POR PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO ARTIFICIAL

Os experimentos foram conduzidos em um reator de bancada de 300 mL de capacidade, equipado com refrigeração por meio de água e sistema de agitação magnética (Figura 19).

Os processos Fenton foram realizados na ausência de luz, enquanto que os processos foto-Fenton foram assistidos por radiação artificial proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W, inserida na solução com auxílio de um bulbo de vidro Pyrex (Radiação UV-A).

Em ambos os casos foram utilizados 250 mL de solução aquosa de corante e condições experimentais (pH, concentração de peróxido de hidrogênio e massa de esferas modificadas com ferro) previamente otimizadas conforme planejamento fatorial pré-estabelecido. Alíquotas foram retiradas em tempos adequados, filtradas, quando necessário (Membrana Milipore com abertura de poro de 0,45 µm), e submetidas à análise de descoloração por espectroscopia UV-Vis; análise de Carbono Orgânico Total (COT); determinação de ferro e determinação de peróxido de hidrogênio residual.



(A)



(B)

Figura 19. Representação esquemática do reator fotoquímico operado com radiação artificial (A) e imagem do reator em funcionamento (B).

4.3.7.3. ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO POR PROCESSOS FOTO-FENTON ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO SOLAR

Os estudos envolvendo sistemas foto-Fenton assistidos por radiação solar foram desenvolvidos em um reator fotoquímico de bancada de 250 mL de capacidade, equipado com sistema de agitação magnética e coletor solar parabólico revestido de alumínio (Figura 20). Os experimentos foram conduzidos na cidade de Curitiba (latitude 25°25'N e longitude 49°16'E) durante o mês de março, preferencialmente em dias claros e com a mínima presença de nuvens, entre 11h00min e 16h00min. Nestas condições, a intensidade média da radiação UVA foi da ordem de $2,2 \text{ mW cm}^{-2}$, medição realizada com radiômetro CosmoLUX®-UVATEST 3000.



Figura 20. Imagem do reator fotoquímico solar

4.3.8. CARACTERIZAÇÃO ACTINOMÉTRICA DOS REATORES

O rendimento fotônico apresentado pelos sistemas de irradiação utilizados foi determinado com auxílio do par actinométrico oxalato-uranila ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{UO}_2^{2+}$), empregando procedimento descrito na literatura (Curcó *et al.*, 1996). O reagente utilizado para este experimento foi preparado a partir de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ previamente seco a 100 °C por duas horas, e $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, na proporção molar 6:1. A reação actinométrica foi conduzida nos reatores estudados, nas mesmas condições em que foram utilizados nos estudos de degradação. A concentração de oxalato remanescente foi determinada por titulação permanganométrica.

4.3.9. ESTUDO DA REUTILIZAÇÃO DAS MATRIZES POLIMÉRICAS

Após a utilização dos materiais nos processos fotoquímicos orientados à degradação de corantes, as esferas foram retiradas do reator, lavadas com água destilada e recolocadas no reator, para receber uma nova carga de corantes. Tal procedimento foi repetido até que tenha sido observada perda de eficiência no processo de degradação, considerando descoloração e redução de carbono orgânico total.

4.4. CONTROLES ANALÍTICOS

4.4.1. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

O acompanhamento do perfil espectrofotométrico das amostras foi realizado em espectrofotômetro Hewlet Packard HP8452A, monitorando a região compreendida entre 190 e 820 nm. Todas as medidas foram realizadas em cubetas de quartzo com 1cm de caminho óptico. As análises foram realizadas no Departamento de Química da UFPR.

4.4.2. DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

As determinações de carbono orgânico total foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total Shimadzu TOC-VCPH, fundamentado na oxidação catalítica de compostos orgânicos sob elevadas temperaturas (tubo de combustão a 680 °C contendo platina suportada em alumina) e detecção de CO_2 por espectroscopia na

região do infravermelho. Curvas de calibração foram preparadas a partir de um padrão de biftalato de potássio, em uma faixa de 5 a 100 mg L⁻¹.

Para o carbono inorgânico foi preparada uma curva com um padrão misto de Na₂CO₃ e NaHCO₃, em uma faixa de concentração entre 5 e 100 mg L⁻¹. O coeficiente de variação observado para as análises foi de 2%, enquanto que o limite de quantificação foi de 5 mg L⁻¹ de carbono orgânico. As análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia Ambiental da UFPR.

4.4.3. DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL

Os níveis de peróxido de hidrogênio residual foram avaliados espectrometricamente, utilizando uma metodologia modificada a partir de procedimentos descritos na literatura (Oliveira *et al.*, 2001). Neste procedimento, peróxido de hidrogênio reage com vanadato de amônio, o que leva à formação do cátion peroxovanádio que foi quantificado em 446 nm. Curvas analíticas foram elaboradas com padrão de peróxido de hidrogênio, na faixa de concentração entre 2,5 e 400 mg L⁻¹. O coeficiente de variação observado para as análises foi de 1%, enquanto que o limite de quantificação foi de 2,5 mg L⁻¹.

4.4.4. DETERMINAÇÃO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

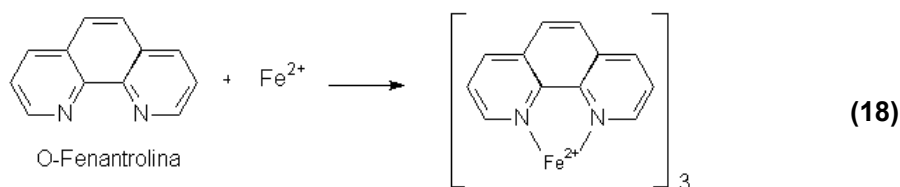
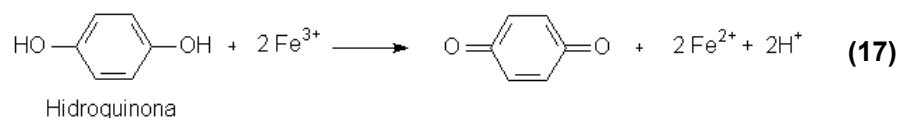
A DQO corresponde à quantidade de oxigênio consumida na oxidação química da amostra por dicromato de potássio, em meio fortemente ácido, em temperaturas elevadas e na presença de catalisador.

A determinação da DQO foi realizada de acordo com metodologia padrão (APHA-5220D, 1995). O procedimento consiste basicamente na digestão da amostra em tubo fechado seguida de determinação colorimétrica em 600 nm. Curvas de calibração foram elaboradas para concentrações entre 100 e 600 mg O₂ L⁻¹, utilizando padrões de biftalato de potássio. A metodologia foi validada por análise em triplicata de um padrão de biftalato de potássio (300 mg L⁻¹) sendo constatados desvios de até 10%.

4.4.5. DETERMINAÇÃO DE FERRO (II) E FERRO (III)

A determinações ferro foram realizadas nos procedimentos em que foram empregadas amostras que sofreram degradação fotoquímica por sistemas Fenton e foto-Fenton. As análises foram realizadas *via* espectroscopia UV-vis, utilizando

metodologia fundamentada na reação de complexação entre Fe^{2+} e o-fenantrolina. O teor de Fe^{2+} é determinado diretamente, enquanto que a concentração de Fe^{3+} é avaliada após redução com hidroquinona. As amostras são acidificadas até pH 3,5; o Fe^{3+} é reduzido com hidroquinona (Equação 17) e complexado com o-fenantrolina (Equação 18), formando um composto intensamente colorido, que pode ser medido por espectrofotometria na região do visível (508 nm). As concentrações foram determinadas a partir de uma curva padrão, elaborada com solução de sulfato ferroso amoniacal $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ nas concentrações de 0,4 a 4,0 mg L^{-1} de Fe^{2+} .



4.4.6. AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE CRÔNICA

A toxicidade crônica do efluente têxtil antes e depois de submetido ao tratamento foi avaliada por bioensaios, utilizando sementes de *Lactuca sativa* (alface). O procedimento se fundamenta na avaliação da germinação e do crescimento da raiz das sementes, sendo aplicado de acordo com protocolos já estabelecidos (8504200, USEPA 1996).

Em placas de Petri, previamente limpas e secas, foram colocados papéis-filtro de 7,5 cm de diâmetro e 10 mL de amostra ou água deionizada (controle). Em cada uma das placas foram colocadas 10 sementes de alface, de maneira que ficassem bem distribuídas sobre o papel de filtro (Figura 21). Para manter a umidade dentro das placas, foram usados pequenos chumaços de algodão, embebidos em água deionizada. Posteriormente, as placas foram cobertas com filme plástico e incubadas na ausência de luz a uma temperatura constante de 24,5 °C (em estufa), por 5 dias. Ao final, foi verificado, por meio de contagem, o número de sementes que germinaram em cada placa e foram medidos os comprimentos das raízes, em milímetros. Pelo menos 80% das sementes da placa controle devem germinar para que o ensaio possa ser

validado; caso contrário, as sementes podem estar velhas ou estocadas de maneira irregular e, assim, comprometer o resultado do teste. Todas as amostras foram realizadas em triplicata.

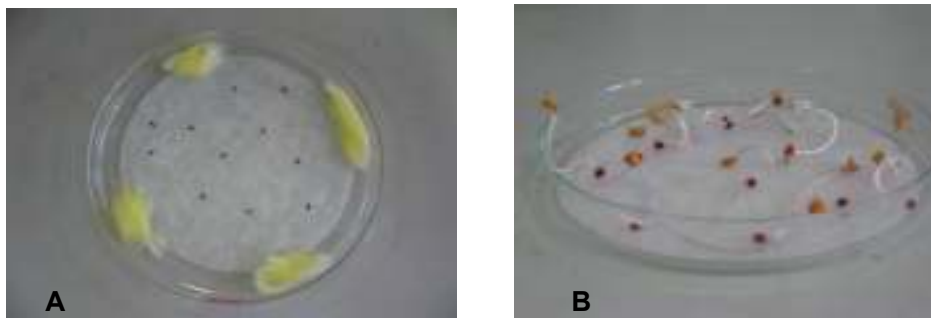


Figura 21. Imagem obtida a partir do teste de toxicidade fundamentado na germinação de sementes de *Lactuca sativa* (alface), no primeiro dia (A) e após 5 dias de incubação (B).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

PARTE 1 - MATRIZ ALGINATO

5.1. RESULTADOS E DISCUSSÃO PARTE 1- MATRIZ ALGINATO

5.1.1. PREPARAÇÃO DAS ESFERAS DE ALGINATO

Uma das propriedades mais importantes dos alginatos é a capacidade destes polímeros em reagir com cátions polivalentes, especialmente íons cálcio, para produzir géis fortes ou polímeros insolúveis (King, 1983; Grant *et al.*, 1973). Sais formados por íons monovalentes tais como sódio, potássio ou amônio, formam alginatos solúveis em água, enquanto que os sais a partir de íons multivalentes, como por exemplo, cálcio, magnésio, cromo, bário ou alumínio, produzem polímeros insolúveis em água.




Uma vez que o presente trabalho objetiva a preparação de esferas de alginato modificadas com ferro, o primeiro procedimento adotado para a produção de esferas consistiu em gotejar a solução aquosa de alginato de sódio (3% m/v) diretamente sobre uma solução aquosa de cloreto ferroso, em diferentes concentrações de Fe^{2+} . Os resultados, resumidamente apresentados na Tabela 4, não se mostraram adequados para os fins pretendidos, principalmente em razão da fragilidade das esferas produzidas. De maneira geral, observou-se importante fragmentação do material produzido nestas condições, quando submetido à agitação mecânica ou magnética.

Em função desta observação preliminar, decidiu-se preparar esferas de alginato de cálcio e a sua modificação por sorção de formas iônicas de ferro, de acordo com o procedimento relatado por Gomboltz e Wee (1998).

De acordo com antecedentes da literatura, o alginato de sódio apresenta cadeias lineares solúveis em meio aquoso, as quais, em contato com íons Ca^{2+} , formam uma estrutura tridimensional gelatinosa e insolúvel que se apresenta na forma de esferas com maior resistência (Gomboltz e Wee, 1998; Min e Hering, 1998; Ertesvag e Valla, 1998). A gelação e a interligação dos polímeros são, principalmente, obtidas pela troca de íons sódio do ácido gulurônico por cátions bivalentes como o cálcio (ligações cruzadas iônicas), e pelo empilhamento destes grupos gulurônicos para formar a estrutura característica (Gomboltz e Wee, 1998). De acordo com Allen e colaboradores, o cloreto de cálcio é o agente gelificante mais efetivo (Allen *et al.*, 1963).

Dessa maneira, esferas de alginato de cálcio podem sorver, posteriormente, os íons férricos ou ferrosos, através de um processo de troca iônica (Figura 22).

Tabela 4. Principais características das esferas de alginato de ferro formadas a partir de soluções de sulfato ferroso, nas concentrações indicadas

Concentração Fe^{2+} (molL^{-1})	Características dos materiais resultantes	Aspecto das esferas
0,01	Não houve formação de esferas	—
0,05	Houve a formação de um sólido de formato irregular e textura gelatinosa	
0,1	Houve a formação das esferas, porém quebradiças e sem qualquer resistência mecânica aparente	
0,5 e 1,0	Houve a formação de esferas mais resistentes, mas ainda bastante frágeis para a finalidade de aplicação proposta	

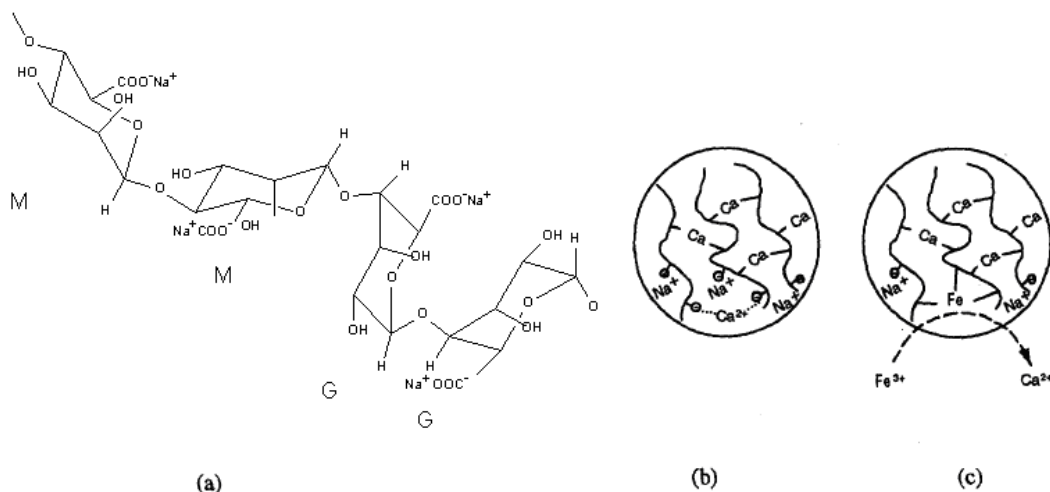


Figura 22. Cadeia de alginato de sódio na conformação M (Manurônico) e G (Gulurônico) (a); esferas de alginato de cálcio (b) e substituição do Ca²⁺ pelo Fe²⁺ (c).

Considerando estas observações, aliadas aos procedimentos experimentais realizados, foram preparadas esferas de alginato de cálcio para a subsequente sorção do ferro.

5.1.2. SORÇÃO DE FERRO NAS ESFERAS DE ALGINATO DE CÁLCIO

Dentro do contexto dos materiais desenvolvidos neste trabalho, a adsorção pode ser definida como o processo que envolve a distribuição de uma espécie química entre duas fases, as quais formam um sistema heterogêneo, usualmente líquido-sólido. A substância adsorvida é denominada de adsorvato, enquanto que o material que adsorve, é o adsorvente.

Espécies químicas podem aderir à superfície de um adsorvente, envolvendo, basicamente, dois tipos de interação. Na adsorção física (fisissorção), as interações adsorvato/adsorvente são reversíveis e relativamente fracas, envolvendo, principalmente, forças do tipo Van der Waals. Diferentemente, a adsorção química (quimissorção) envolve fortes interações adsorvato/adsorvente, usualmente envolvendo a quebras e a formação de ligações químicas (Neves, 2006).

Para modificação das esferas de alginato de cálcio, uma quantidade conhecida deste material sólido (aproximadamente 0,5g) foi adicionada a uma solução aquosa de cloreto ferroso nas concentrações de 50 a 200 mg L⁻¹ de Fe²⁺. A mistura foi mantida sob agitação orbital (100 rpm) e temperatura ambiente (~23°C). Em todos os casos o

pH da solução foi mantido em 3,0, de maneira a se evitar a precipitação de ferro. Utilizando-se este procedimento, as esferas, embora aparentemente resistentes, sofreram desintegração após algumas horas de contato. Desta forma, o processo de sorção foi realizado em modo estático e sob refrigeração, com agitação manual uma vez por dia. Durante este período o teor de ferro em solução foi periodicamente monitorado, observando-se uma concentração constante a partir do sétimo dia de contato.

A partir dos valores de concentração de ferro em solução foi possível determinar a capacidade de adsorção das esferas de alginato, de acordo com a expressão apresentada a seguir (Equação 19):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times V}{m} \quad (19)$$

Sendo que: q_e corresponde à quantidade de íons Fe^{2+} sorvida ($mg\ g^{-1}$), C_0 à concentração inicial de ferro ($mg\ L^{-1}$), C_{eq} à concentração de ferro em equilíbrio ($mg\ L^{-1}$), V ao volume da solução de íons Fe^{2+} utilizada (L) e m à massa de esferas de polímero utilizada no processo de sorção (g).

Na Figura 23 se apresenta a evolução da sorção de ferro nas esferas de alginato em função do tempo de contato, para as diferentes concentrações utilizadas de íon ferroso. O experimento foi realizado em triplicata, observando-se desvios padrão relativos da ordem de 2%.

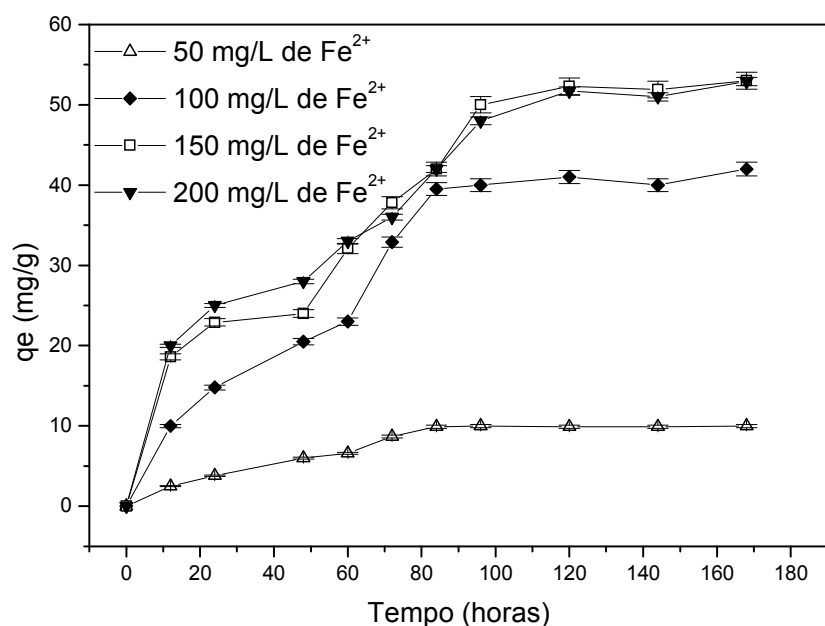


Figura 23. Evolução da sorção de íon ferroso nas esferas de alginato de cálcio em função do tempo. (Massa de sorvente 100 mg; concentração de Fe²⁺ de 50 a 200 mg L⁻¹; volume da solução de Fe²⁺ 0,2 L; pH=3, temperatura ~ 25 °C).

Os resultados apresentados indicam que a capacidade de sorção apresentada pelas esferas aumenta com o aumento do tempo de contato e da concentração de íon ferroso. Para as menores concentrações de Fe²⁺ (50 e 100 mg L⁻¹) o equilíbrio foi alcançado, aparentemente, em 80 h de contato, enquanto que para as maiores concentrações (150 e 200 mg L⁻¹) foram necessários tempos de reação de 100 h. A concentração de 100 mg L⁻¹ de Fe²⁺ e o tempo de contato de 80 h foram as condições selecionadas para a obtenção do material modificado, condições estas que permitiram a sorção de 40 mg de ferro total por grama de esferas de alginato. O aspecto macroscópico das esferas de alginato antes e depois do processo de sorção é apresentado na Figura 24.



Figura 24. Imagem das esferas de alginato de cálcio antes (A) e após (B) a sorção de ferro.

5.1.3. DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR DA MATRIZ DE ALGINATO

Um dos métodos mais utilizado para a determinação da massa molar relativa de polímeros em solução é fundamentado em medidas de viscosidade, as quais podem ser realizadas rapidamente por meio de procedimentos de grande simplicidade.

A propriedade mais importante de soluções poliméricas diluídas é a viscosidade intrínseca $[\eta]$, a qual se relaciona com o tamanho da macromolécula e, portanto, com a sua massa molar. A viscosidade intrínseca é definida pela equação de Mark-Houwink-Sakurada (Equação 20):

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{c} \left[\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \right] \quad (20)$$

Onde c corresponde à concentração da solução; η à viscosidade da solução e η_0 à viscosidade do solvente puro.

Medidas de viscosidade podem ser realizadas com precisão e rapidez utilizando-se viscosímetros capilares. Neste trabalho foi utilizado o viscosímetro de Ostwald (Figura 25), provavelmente uma das alternativas de maior simplicidade.

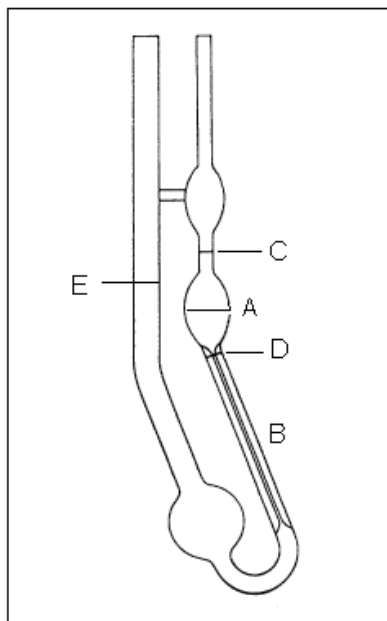


Figura 25. Figura ilustrativa do viscosímetro de Ostwald.

No viscosímetro de Ostwald, uma determinada quantidade de líquido é inserida no tubo E. Com auxílio de pressão, o líquido é conduzido por todo o tubo B e pelo bulbo A até o líquido alcançar o nível C. Quando a pressão é retirada, o líquido flui do bulbo para o capilar B. O tempo de fluxo necessário para que o menisco se desloque entre as marcas C e D é medido por um cronômetro e a viscosidade pode ser determinada.

As medidas de viscosidade foram feitas em triplicata para cada concentração dos polímeros. Os tempos de escoamento medidos são aplicados nas respectivas equações das viscosidades: relativa (n_r); específica (n_{sp}) e reduzida (n_{red}) já expressas no item 4.3.6.8 deste trabalho. Os resultados obtidos para esta determinação são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Valores determinados para a viscosidade relativa (n_r); viscosidade específica (n_{sp}) e viscosidade reduzida (n_{red}) para soluções de alginato de sódio (Temperatura de 25°C; solvente água deionizada. $K= 7,30 \times 10^{-5}$ e $\alpha=0,92$)

Concentração (g/mL)	viscosidade relativa (n_r)	viscosidade específica (n_{sp})	viscosidade reduzida (n_{red}) (mLg ⁻¹)
4×10^{-4}	2,83	1,83	4575,03
5×10^{-4}	3,53	2,37	4756,08
6×10^{-4}	4,00	3,00	5000,00
8×10^{-4}	5,30	4,30	5375,23
1×10^{-3}	6,62	5,62	5620,12

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ é obtida através do limite da viscosidade reduzida quando a concentração da solução tende a zero.

A Figura, 26 mostra a variação da viscosidade reduzida em função da concentração de alginato de sódio.

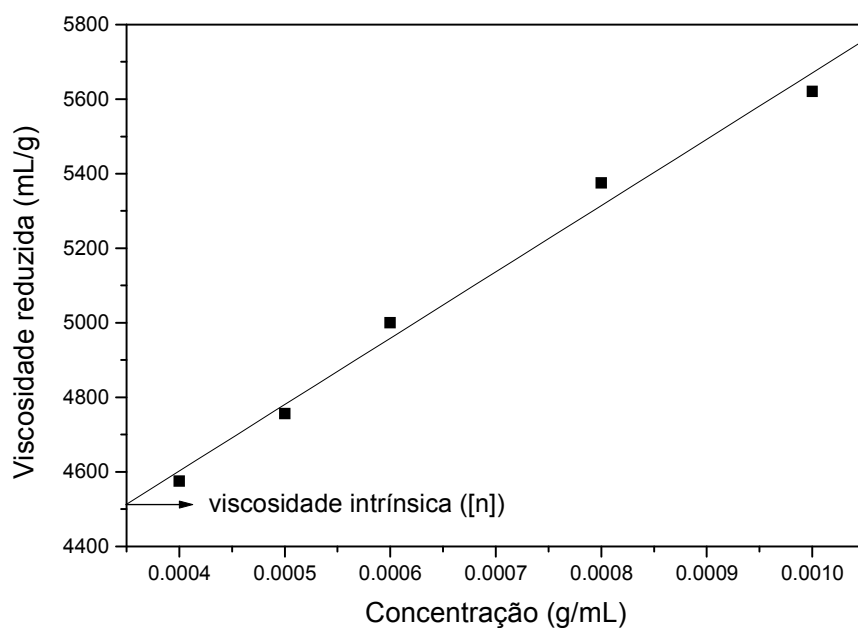


Figura 26. Comportamento da viscosidade reduzida em função das concentrações das soluções aquosas de alginato de sódio.

O valor da viscosidade intrínseca obtido para o alginato de sódio foi de 4517,23 mL g⁻¹. Considerando os valores de K e α para o alginato de sódio utilizando água deionizada como solvente como sendo $7,30 \times 10^{-5}$ mL g⁻¹ e 0,92, respectivamente (Gómez-Díaz e Navaza, 2003). Empregando estes dados na equação de Staundinger-Mark-Houwing o valor estimado para a massa molar do polímero é da ordem de 260×10^6 g mol⁻¹.

5.1.4. CARACTERIZAÇÃO DAS ESFERAS DE ALGINATO

Após a preparação do alginato de cálcio e de ferro na forma de esferas, os materiais foram caracterizados, conforme detalhado a seguir.

5.1.4.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica é uma técnica frequentemente utilizada na pesquisa tecnológica e científica, pois permite uma determinação visual do tamanho, da forma, além da distribuição de tamanho das partículas.

O microscópio eletrônico, diferentemente do ótico, utiliza a radiação de um feixe de elétrons, o qual é refratado por meio de lentes eletrônicas. Estas, por sua vez, permitem o uso de faixas de ampliação de até 400.000 vezes, dependendo do equipamento. Este fato torna os microscópios eletrônicos equipamentos essenciais para a visualização da microestrutura de materiais.

A morfologia das esferas de alginato foi examinada através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A Figura 27 apresenta as micrografias das esferas de alginato de cálcio e de alginato de ferro.

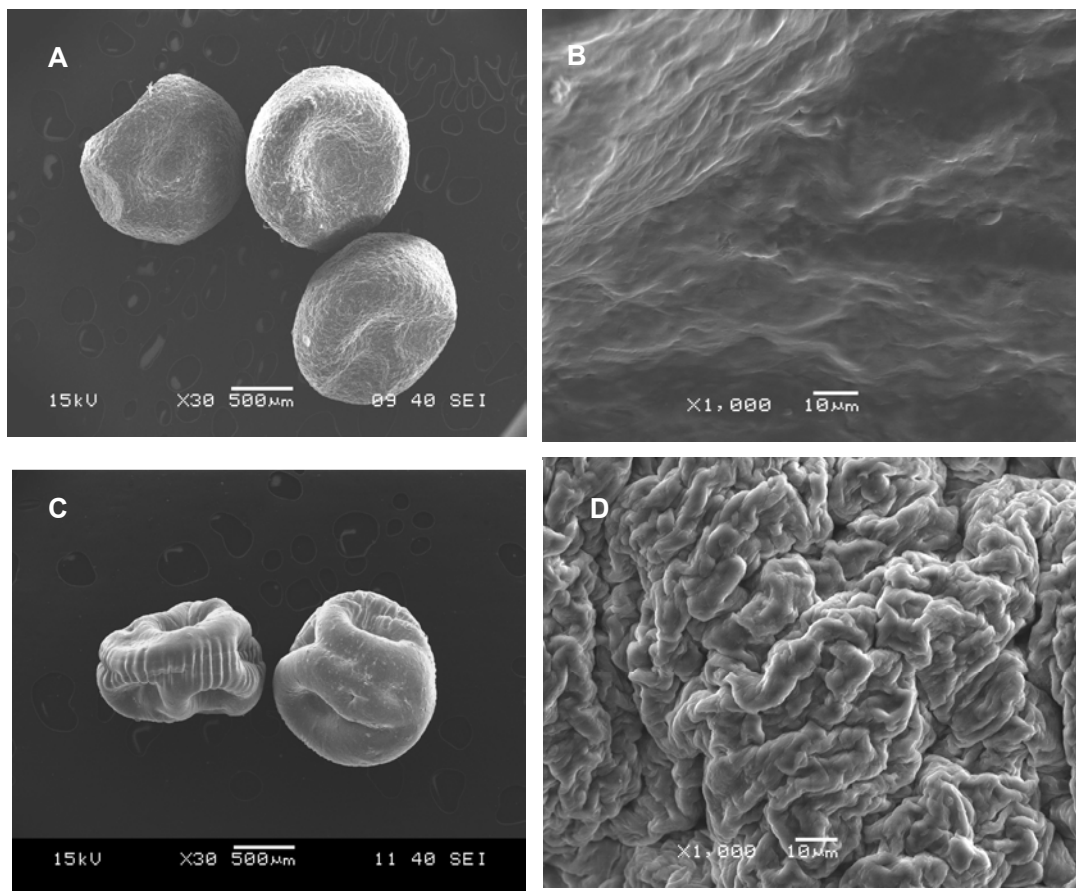


Figura 27. Fotomicrografias obtidas por Microscopia eletrônica de varredura das esferas de alginato de cálcio com aumento de 30 (A) e 1000 vezes (B) e de alginato de cálcio modificado com ferro com aumento de 30 (C) e 1000 vezes (D)

De maneira geral, as esferas apresentaram grande uniformidade de forma e tamanho (diâmetro médio de aproximadamente 1,5 mm), assim como elevada irregularidade superficial. Esta última característica é mais marcante nas esferas modificadas com ferro, o que sugere, pelo menos em princípio, a ocorrência de mudanças estruturais associadas à modificação.

5.1.4.2. ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS)

Considerando que o alginato de sódio utilizado neste trabalho é comercializado e empregado sem prévia purificação, considerou-se necessário investigar a presença de contaminantes inorgânicos, utilizando-se espectrometria de raios-X de energia dispersiva. Esta técnica, também conhecida como microanálise de raios-X, baseia-se na identificação dos raios X emitidos pela amostra, quando da interação da mesma

com o feixe eletrônico. Assim, é possível determinar a composição de regiões com até 1 nm de diâmetro. Trata-se de uma técnica não destrutiva, que permite determinar quantidades relativas de até 0,3% dos elementos presentes na amostra (Freitas, 2008). Outra característica importante da microanálise é a possibilidade de se obter o mapa de composição química na região observada. No EDS, os raios X são distribuídos no espectro por ordem de energia, sendo esta distribuição distinta e específica para cada elemento que compõe a amostra. A partir das informações contidas no espectro é possível obter informações quali e quantitativas acerca da composição da amostra em escala microscópica (Freitas, 2008).

As análises foram realizadas abrangendo a área total das amostras, visando identificar todos os elementos químicos presentes. Os resultados (Tabela 6) demonstram a predominância da matriz orgânica, com os elementos carbono e oxigênio perfazendo um total de aproximadamente 85%, e a presença de menores concentrações de boro, enxofre, ferro, cálcio, alumínio e cloro. Provavelmente, o cloro e ferro são decorrentes do processo de modificação, realizado com cloreto ferroso, enquanto que a presença de cálcio é devida ao processo de formação das esferas. Os demais elementos podem estar presentes devido à origem do alginato.

Tabela 6. Resultados da análise das esferas de alginato de cálcio modificadas com ferro por espectrometria de raios-x de energia dispersiva (EDS).

Elemento	% em Massa	% Atômica
Boro	9,0 ± 2,0	12,0 ± 23,0
Carbono	26,2 ± 0,7	32,0 ± 1,0
Oxigênio	60,0 ± 0,5	54,0 ± 0,41
Alumínio	0,4 ± 0,04	0,2 ± 0,02
Cloro	2,0 ± 0,1	0,1 ± 0,04
Enxofre	0,2 ± 0,04	0,06 ± 0,02
Cálcio	1,5 ± 0,10	0,6 ± 0,03
Ferro	2,0 ± 0,2	0,5 ± 0,05

O mapeamento químico de ferro nas esferas modificadas é apresentado na Figura 28, demonstrando uma distribuição homogênea do ferro por toda a superfície da matriz polimérica, sem ter sido observada a formação de aglomerados do elemento.

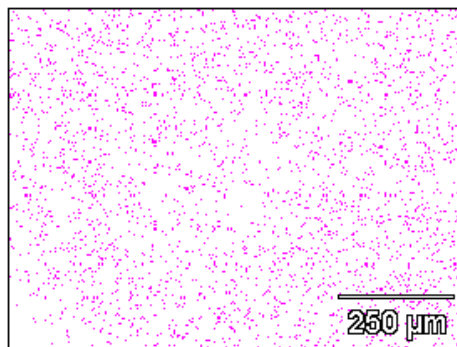


Figura 28. Mapeamento químico de ferro na superfície das esferas de alginato de cálcio modificadas com ferro.

Em função do processo de sorção dos íons ferrosos na matriz de alginato não ter sido realizado em atmosfera inerte, a probabilidade de ocorrência de reações de oxidação para a forma férrica (Fe^{3+}) é considerável. Para verificar esta possibilidade foram realizados estudos de caracterização por espectroscopia de ressonância paramagnética (EPR), técnica que permite identificar sinais característicos das formas férricas.

5.1.4.3. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA (EPR)

A espectroscopia por EPR envolve processos de absorção ressonante de radiação eletromagnética, na faixa das microondas, por íons ou moléculas paramagnéticos que possuam, ao menos, um elétron desemparelhado.

Na Figura 29 se apresenta o espectro de EPR da matriz de alginato modificada com ferro. O espectro é similar aos encontrados na literatura para este tipo de material, apresentando um pico predominante em $g=4,3$, que representa íon férrico isolado, e um pequeno sinal em $g=9,7$, que pode ser atribuído a Fe^{3+} ligado à rede do polímero (Finotelli *et al.*, 2004).

Muitos estudos utilizam íons divalentes, como Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} , para viabilizar a ligação cruzada no alginato, mas a interação do alginato com Fe^{3+} não é ainda muito bem entendida.

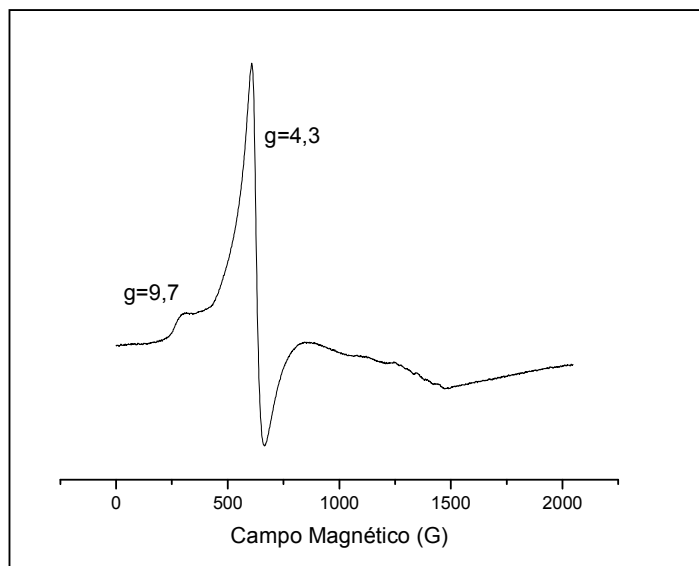


Figura 29. Espectro de EPR das esferas de alginato modificadas com ferro, em nitrogênio líquido.

Com a finalidade de obter maiores informações a respeito da interação do ferro com a matriz de alginato, foi utilizada a análise por espectroscopia Mossbauer, a qual será discutida a seguir.

5.1.4.4. ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

A espectroscopia Mossbauer pode ser caracterizada por uma técnica bastante útil para propor estruturas de compostos contendo ferro. A partir desta técnica podem ser obtidas informações sobre a geometria ao redor do centro metálico, o estado de oxidação e suas propriedades magnéticas. O parâmetro deslocamento isomérico (δ) indica o estado de oxidação, identifica o número e a natureza dos ligantes ao redor do ferro. O deslocamento quadrupolar (Δ), fornece informações a respeito das distorções na esfera de coordenação. Geralmente compostos com alto spin possuem pequeno valor de Δ , enquanto que compostos com baixo spin possuem grande valor de Δ . As informações fornecidas pela espectroscopia Mossbauer são dependentes da temperatura e do campo magnético aplicado.

A Figura 30 mostra o espectro Mossbauer para a matriz alginato/ferro.

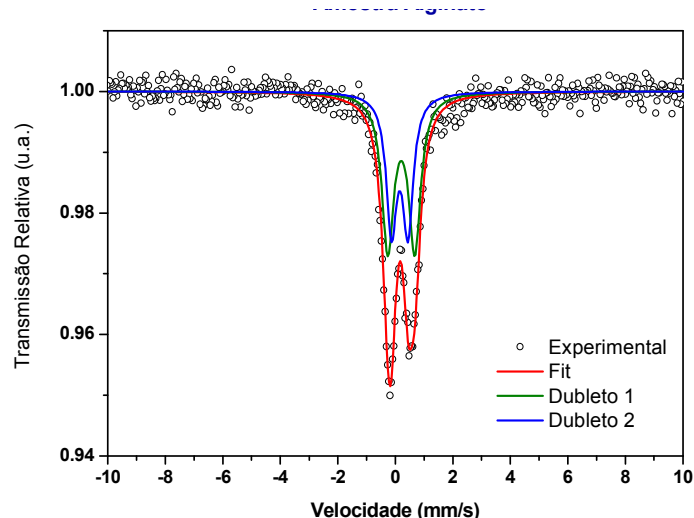


Figura 30. Espectro Mossbauer para a matriz de alginato/ferro obtido a 298K.

Os parâmetros Mossbauer de ferro obtidos a 298 K para a amostra de alginato/ferro foram: δ (deslocamento isomérico) = 0,38 mm/s; Δ (desdobramento quadrupolar) = 0,57 mm/s; A (área relativa subespectral) = 43 % e Γ (largura de linha a meia altura) = 0,44 mm/s. O valor do deslocamento isomérico obtido é típico de complexo férrico de alto spin. O dubleto com desdobramento quadrupolar de 0,57 mm/s indica a existência de distorção na estrutura do complexo produzido pela presença de ligantes de diferente natureza, ou seja, o ferro está visualizando duas vizinhanças distintas.

Diante destas informações, é possível propor as estruturas do alginato/ferro, as quais estão representadas na Figura 31.

Avaliando as estruturas propostas, pode-se observar que o material formado considera a inclusão do ferro formando uma ligação cruzada entre duas cadeias lineares de alginato M/M; G/G ou M/G (G=gulurônico e M=manurônico). Ainda poderia ser considerada como uma quarta proposta, que o ferro coordenasse com dois grupos carboxilato de uma mesma cadeia de alginato. Esta proposta, no entanto, não parece ser viável considerando que a inclusão do ferro foi feita mediante troca iônica de cálcio por ferro, na forma de ligação cruzada e, se o cálcio foi substituído pelo ferro, esta troca não alterou a forma das cadeias, mantendo-se a estrutura tridimensional.

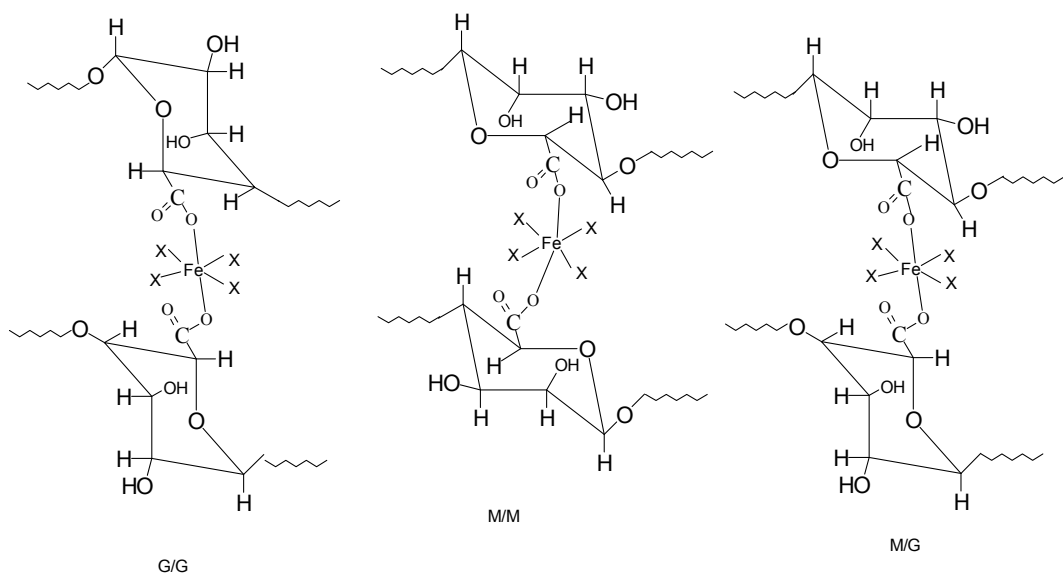


Figura 31. Proposta da estrutura formada entre o ferro e o alginato. Considerando a interação entre cadeias G/G; M/M e M/G, onde G=gulurônico e M=manurônico. X= moléculas de água ou íon cloreto.

5.1.4.5. ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS - X

O conhecimento da microestrutura dos materiais permite o entendimento e, em muitos casos, até a previsão das propriedades e do comportamento dos mesmos.

Em se tratando de cristalinidade, os materiais poliméricos, ou são totalmente amorfos, como é o caso das resinas termorrígidas ou termofixas e de algumas classes de termoplásticos; ou são parcialmente cristalinos, como é o caso de outros termoplásticos. No caso dos termoplásticos parcialmente cristalinos, a fase cristalina geralmente está dispersa em uma matriz amorfa. A composição das fases cristalina e amorfa pode ser estudada por meio de várias técnicas, sendo que as mais utilizadas são análises por raios x, destacando a difração ou espalhamento de raios-X.

O método de espalhamento de raios-X é uma das técnicas mais antigas e mais usadas no estudo da estrutura dos polímeros. Um feixe de raios-X incidente em um material é parcialmente absorvido, outra parte é espalhada e o restante é transmitido, sem qualquer modificação. O espalhamento dos raios-X ocorre como um resultado da interação do feixe com os elétrons no material. Os raios-X espalhados sofrem interferência entre si e produzem um padrão de difração que varia com o ângulo de espalhamento. A variação da intensidade espalhada e difratada com o ângulo dá informações sobre a distribuição de densidade eletrônica e, portanto, das posições atômicas dentro do material.

A análise por meio de difração de raios-X dos materiais com base na matriz de alginato foi realizada com o objetivo de avaliar qualitativamente a cristalinidade das esferas antes e após a inclusão do cálcio e, posteriormente, do ferro. Os difratogramas revelaram que o derivado de sódio possui uma organização diferenciada das cadeias quando comparado ao de cálcio e ao de ferro (Figura 32), ou seja o processo de formação das esferas e a troca entre os íons promoveram a alteração na organização da cadeia do polímero.

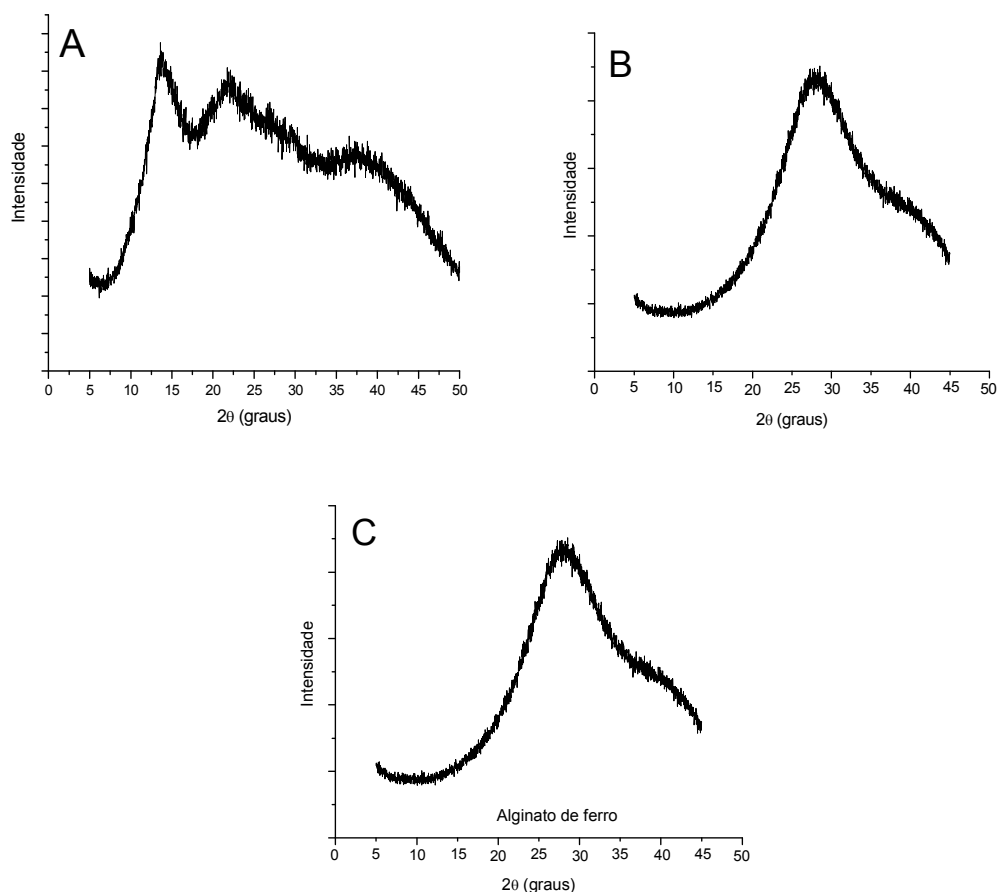


Figura 32. Difratogramas de raios-X do alginato de sódio (A) e das esferas de alginato de cálcio (B) e das esferas de alginato/ferro (C).

5.1.4.6. ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica é definida como um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida

em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura e sob uma atmosfera especificada (Canevarolo, 2003).

Os métodos térmicos são técnicas multicomponentes e, quando usadas em conjunto, podem levar a interpretações mais consistentes e seguras. Tais métodos incluem a termogravimetria (TGA), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria diferencial de varredura ou calorimetria exploratória diferencial (DSC) os quais são de grande utilidade para o controle da qualidade e aplicações de investigação sobre produtos industriais como polímeros, farmacêuticos, metais e ligas. Neste trabalho, foram utilizadas a análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC) como ferramentas para a elucidação da microestrutura dos materiais preparados e aqui apresentados.

Conforme já foi mencionado, o ácido algínico e seus sais derivados, na forma de alginatos são materiais de uso significativo pela indústria em geral, além de consistir em um material para a base de estudo acadêmico abundante. Assim, é evidente que existe na literatura corrente um número extremamente relevante de publicações a respeito destes materiais. A avaliação térmica, no entanto, não tem sido muito reportada, muito embora seja de conhecimento a importância do entendimento destes polímeros naturais, quando submetidos ao efeito da temperatura.

5.1.4.6.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida, em uma termobalança, em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. Como o limite superior de temperatura é, normalmente, elevado (acima de 800 °C), a estabilidade térmica da amostra é avaliada já que, com o aumento da temperatura, ocorre a decomposição da amostra, com diminuição da massa inicial.

A estabilidade térmica das matérias-primas utilizadas neste trabalho foi determinada por análise termogravimétrica e pode estar relacionada com a flexibilidade da cadeia polimérica da seguinte forma: à medida que a temperatura aumenta, as moléculas adquirem energia suficiente para romper as ligações intermoleculares. Quanto mais flexíveis forem as cadeias do polímero, mais facilmente adquirirão mobilidade, iniciando o deslizamento de umas sobre as outras (Akcelrud, 2007).

Os resultados da análise termogravimétrica obtidos para o alginato de sódio (Figura 33) revelaram três estágios de perda de massa, um referente à perda de água

do polímero em até 100°C, na sequência, é observado outro de sinal de pequena intensidade de perda de massa, em aproximadamente 200°C, e o terceiro estágio, em torno de 250°C, que corresponde à decomposição do material propriamente dita.

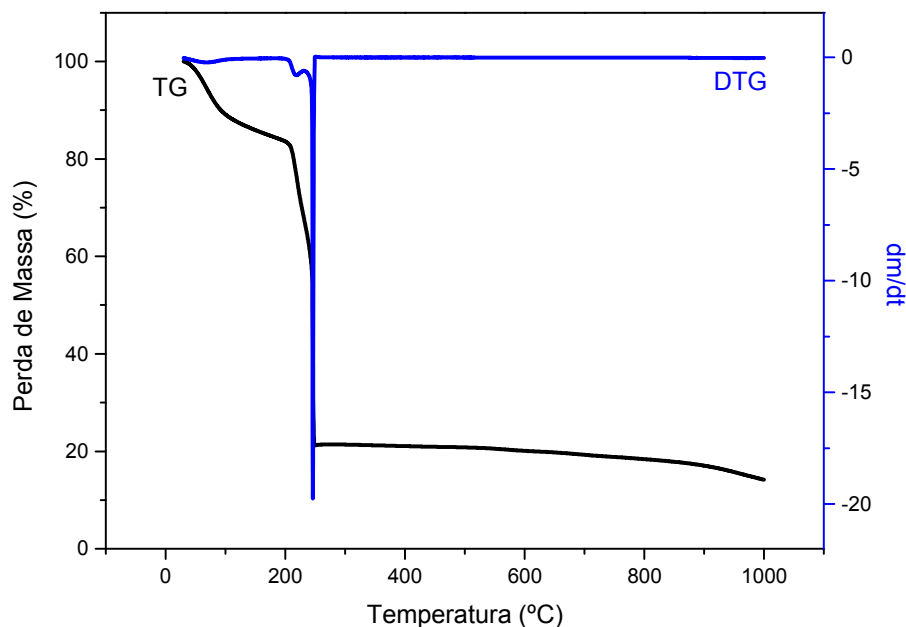


Figura 33. Termograma obtido para a amostra de alginato de sódio. Aquecimento realizado desde a temperatura ambiente até 1000 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min. em atmosfera oxidante.

Para as esferas de alginato de ferro (Figura 34), também três estágios de perda de massa foram observados, o primeiro relacionado à perda de água em torno de 100°C, outro em 250°C com menor perda de massa do que o observado para o alginato de sódio e um terceiro em 350°C.

A literatura indica dados semelhantes: 3 faixas de perda de massa para o alginato e derivados de íons divalentes: a primeira correspondente à desidratação, a segunda relativa à perda de massa pela decomposição de oxalatos formados e a terceira, na temperatura mais alta, correlacionada à decomposição de estruturas mais complexas. A literatura reporta, ainda, que, quando o alginato vai sendo aquecido, várias estruturas complexas de fragmentos intermediários podem se formar e, acima de 600°C, óxidos metálicos podem ser formados, os quais se decompõem em temperaturas bem mais elevadas, como a indicada.

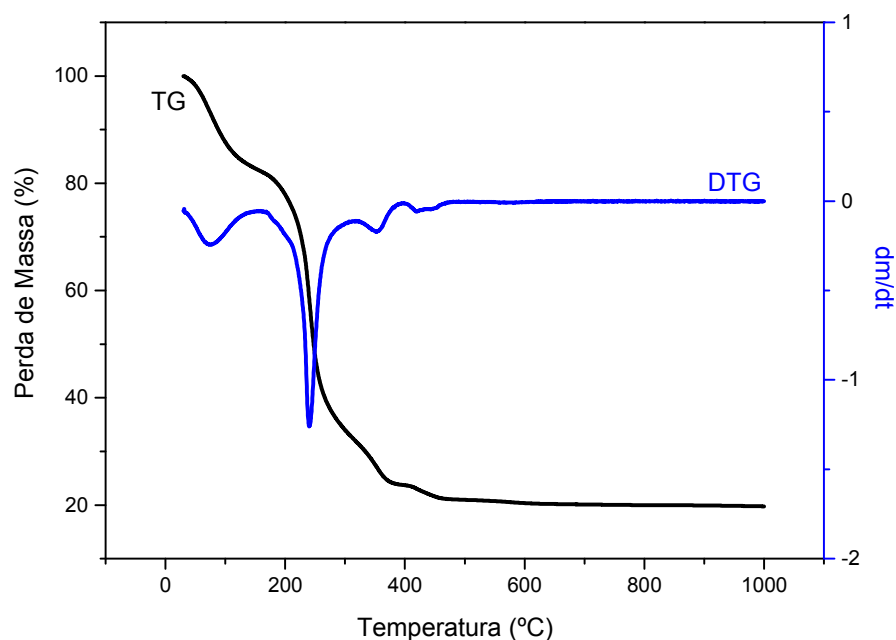


Figura 34. Termograma obtido para a amostra de alginato/ferro. Aquecimento realizado desde a temperatura ambiente até 1000 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min. em atmosfera oxidante.

Para melhor comparação da estabilidade térmica entre o alginato de sódio e o alginato de ferro, os termogramas foram colocados sobrepostos, conforme mostrado na Figura 35. O alginato de ferro reteve menos água, por isso esta volatilizou com mais facilidade. Além disso, o polímero com o ferro mostrou-se mais estável termicamente, com uma menor porcentagem de perda de massa em 250°C e uma perda de massa mais significativa na temperatura superior (350°C). Este comportamento pode significar que um material diferenciado foi obtido, considerando a alteração no comportamento térmico do material.

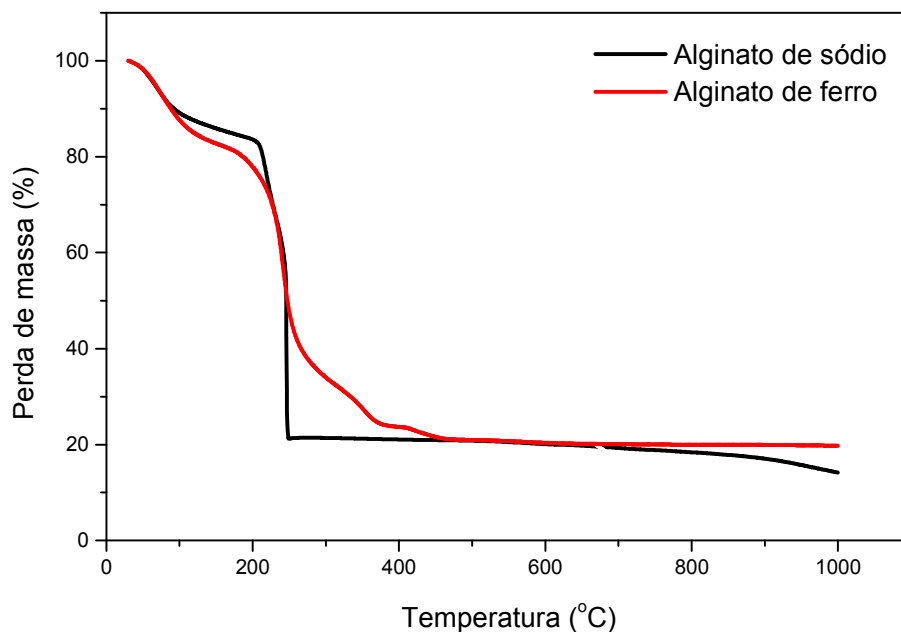


Figura 35. Termogramas comparativos para as esferas de alginato de sódio e alginato de ferro.

5.1.4.6.2. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A Análise térmica diferencial é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma mesma programação de aquecimento/resfriamento.

O DSC é um tipo de análise térmica diferencial e tem sido usada extensivamente em laboratórios de polímeros, industriais e de pesquisa, para a caracterização de materiais, para o monitoramento e o controle de qualidade dos produtos. Uma curva de DSC de um polímero, a velocidades de aquecimento e resfriamento constantes, mostra os seus principais eventos térmicos, principalmente as temperaturas de transição vítrea (T_g), a de fusão cristalina e a de cristalização, além de outros eventos que demonstrem processos físicos e químicos que resultam da variação de energia.

Esta técnica pode ser descrita tomando como base a análise de um programa de aquecimento. A amostra e o material de referência são submetidos à mesma

programação de aquecimento monitorada pelos sensores de temperatura, geralmente termopares.

Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantêm iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência.

Mudanças na amostra tais como fusão, solidificação e cristalização são registradas sob a forma de picos enquanto que a variação na capacidade calorífica da amostra registrada como um deslocamento da linha base, que consiste em uma transição de segunda ordem. A temperatura associada a esta variação é a temperatura de transição vítrea (T_g).

As curvas de DSC dos polímeros de base alginato de sódio são mostradas na Figura 36.

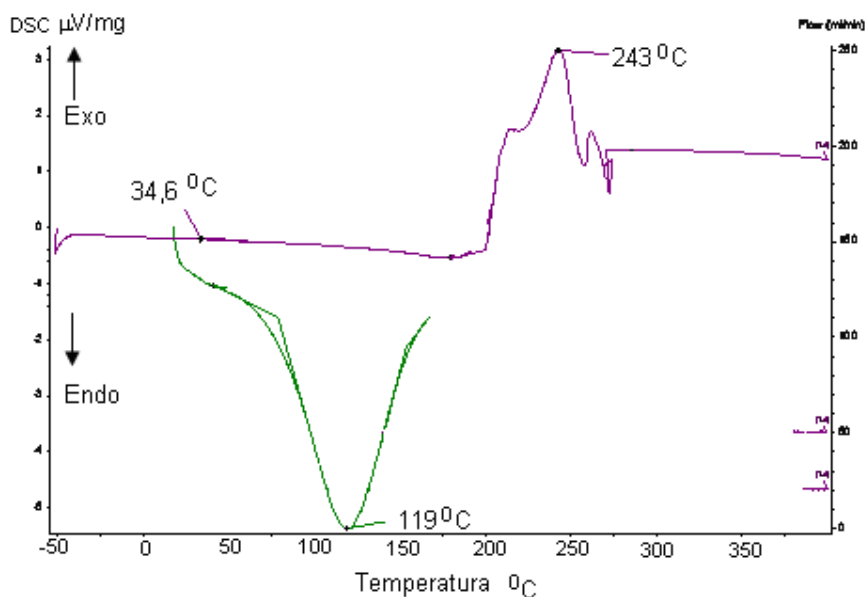


Figura 36. Análise de calorimetria exploratória diferencial para a amostra de alginato de sódio.

Experimentalmente, para o alginato de sódio, o procedimento térmico foi realizado em duas etapas: aquecimento da temperatura ambiente até 170 °C, isoterma de 5 minutos, resfriamento até - 50°C e novo aquecimento até 400 °C. No primeiro aquecimento, a curva de DSC mostra uma alteração na linha base a partir da

temperatura ambiente com a formação de um pico endotérmico de base alargada, que pode ser caracterizado com a desidratação do polímero (119°C). É mencionado na literatura que, alginatos, de maneira geral, adsorvem muita umidade, sendo esta água classificada como “não congelável”, já que não é observado o pico de fusão da água. Esta, quando presa na estrutura do polímero, é de difícil remoção total, sem que haja a decomposição do biopolímero. No segundo aquecimento, mostrado na Figura 36 como a curva roxa, pode ser observada uma suave descontinuidade da linha-base, centrada em 34,6 °C, valor que pode estar associado à temperatura de transição vítrea (Tg) do material. Com o prosseguimento do aquecimento, o pico endotérmico de perda de água não é mais observado, conforme esperado, e várias alterações são ressaltadas, com deslocamentos exotérmicos de perfis mais complexos. Aparentemente, a partir de, aproximadamente, 200 °C, várias alterações na estrutura do polímero podem estar ocorrendo, desde a perda de água residual até a decomposição do mesmo.

A análise por DSC do biopolímero alginato ferro foi realizada de maneira diferenciada, com apenas um aquecimento direto desde a temperatura ambiente até 400°C. De maneira similar ao observado para o alginato sódio, o pico endotérmico alargado, relacionado à perda de água aparece com início já desde a temperatura ambiente. Um pico endotérmico centrado a 183 °C também é verificado, o que pode estar relacionado à fusão do polímero e o surgimento do pico exotérmico em 286°C sugere a decomposição do material polimérico. Vale ressaltar que, nesta análise, não foi verificada a Tg do polímero devido, provavelmente, à sobreposição do pico de perda de água na mesma faixa da temperatura em que poderia ser observada a Tg.

5.1.5. APLICAÇÃO DO ALGINATO DE FERRO NOS PROCESSOS FOTOQUÍMICOS

Os Processos Oxidativos Avançados oferecem diversas possibilidades de produção de radicais hidroxila. Nos últimos anos, o processo foto-Fenton tem ganhado destaque, principalmente em razão da sua simplicidade e elevada eficiência de degradação frente aos inúmeros poluentes de relevância ambiental. A taxa de degradação pelo processo foto-Fenton, assim como para outros processos oxidativos avançados, depende de vários fatores e, dentre eles, destacam-se: pH, concentração de ferro, concentração de peróxido de hidrogênio, concentração de substratos, dentre outros parâmetros. Considerando estes aspectos, uma otimização de condições experimentais via emprego de um planejamento fatorial é necessária.

5.1.5.1. ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO DE VARIÁVEIS POR PLANEJAMENTO FATORIAL PARA A APLICAÇÃO DOS PROCESSOS FOTOQUÍMICOS

Para determinar a influência de variáveis operacionais de importância na capacidade de degradação dos sistemas Fenton, foi utilizado um sistema de planejamento fatorial de experimentos, que permite avaliar estas influências de maneira simultânea. Os planejamentos experimentais baseados em fundamentos estatísticos são, sem dúvida, ferramentas poderosas para se chegar às condições otimizadas de um processo, desenvolver produtos ou, simplesmente, avaliar os efeitos dos fatores nas respostas desejadas.

Em um planejamento fatorial é investigada a influência de todas as variáveis experimentais de interesse, incluindo efeitos de interação. Se a combinação de k fatores é investigada em dois níveis, um planejamento fatorial consistirá de 2^k experimentos. Normalmente, os níveis dos fatores quantitativos, tais como concentração de uma substância, valores de pH, etc., são nomeados pelos sinais (–) para o nível mais baixo e (+) para o nível mais alto. Para fatores qualitativos, isto é, tipos de ácidos, tipos de catalisadores, etc., como não existem valores altos ou baixos, fica a critério do experimentalista nomear os seus níveis. Em muitos casos, para obter uma boa estimativa dos erros e uma visualização mais efetiva da tendência dos resultados, um experimento é normalmente incluído no centro do planejamento, em que o valor médio dos níveis de todas as variáveis é empregado. São os conhecidos experimentos no ponto central (nível zero), os quais são realizados em triplicata. Deste modo, é possível avaliar a significância dos efeitos (Teófilo e Ferreira, 2006; Neto, *et al.*, 2002).

Diante do exposto, foi realizado um estudo preliminar para otimizar as variáveis do processo foto-Fenton para a matriz alginato/ferro, por meio de um planejamento fatorial composto de três variáveis e dois níveis (planejamento 2^3), acrescido de um ponto central realizado em triplicata.

De acordo com informações da literatura, a degradação de poluentes orgânicos por processos Fenton é mais efetiva em pH ácido, menor que 3 (Nogueira *et al.*, 2007; Pignatello *et al.*, 1993; Rupert *et al.*, 1993). Em valores de pH superiores a 4, a degradação é bastante prejudicada, em razão da precipitação do íon férrico, na forma de hidróxidos, e da conseqüente diminuição da disponibilidade deste reagente. Por sua vez, em valores de pH inferior a 2,5 a velocidade da degradação também diminui, principalmente em função do seqüestro de radicais hidroxila pelo H^+ (Nogueira *et al.*, 2007). Em razão destes fatos, nos processos Fenton tradicionais (homogêneos) o pH não representa uma variável passível de otimização, sendo normalmente fixado em 3.

Neste trabalho, entretanto, está sendo proposta a utilização de uma forma imobilizada de ferro, a qual, pelo menos em princípio, permitiria o uso de maiores valores de pH, estendendo a faixa operacional de trabalho. Desta forma, o valor de pH também foi considerado no estudo de otimização.

Na Tabela 7 apresenta-se o planejamento fatorial utilizado para otimização do processo fotoquímico, incluindo os contrastes estudados e a resposta, que corresponde ao percentual de descoloração de uma solução aquosa de corante Azul Qr-19 (50 mg L^{-1}), após tempo de reação de 5 min. O experimento 9 corresponde ao ponto central, o qual, ensaiado em triplicata, permitiu a avaliação do desvio padrão relativo (2%). Ao realizar um planejamento fatorial, é necessário identificar a influência que cada variável apresenta sobre a resposta, assim como a interação entre elas. Para este fim, foram calculados os efeitos principais (de cada variável isolada) e de interação entre as variáveis, os quais foram calculados conforme descrito na literatura (Neto *et al.*, 2002). Para uma melhor visualização, os resultados referentes a estes experimentos também são apresentados na forma de um diagrama de representação geométrica na Figura 37.

Em primeiro lugar, é importante salientar que as três variáveis estudadas apresentam efeitos significativos em relação à eficiência do processo de degradação, enquanto que efeitos de interação de segunda e terceira ordem são praticamente inexistentes. O efeito negativo do pH (-30) indica que quando esta variável passa do nível menos (pH 3) para o nível mais (pH 5) a eficiência do processo de descoloração diminui, em média, 30 pontos percentuais. Embora este resultado confirme a maior eficiência de degradação do processo foto-Fenton em valores de pH próximos de 3, as significativas taxas de degradação observadas em pH 5 (ver experimento 8 em Tabela 7) confirmam a já comentada extensão da faixa operacional de trabalho permitida pelo uso de formas imobilizadas de ferro. A massa de esferas de alginato/Fe apresenta um efeito positivo (23), o que indica uma maior eficiência de degradação pelo uso de maiores quantidades de catalisador. Finalmente, a concentração de H_2O_2 também apresenta um efeito positivo, o que provoca um aumento de 17 pontos percentuais na eficiência do processo de descoloração, quando a sua concentração passa de 25 para 100 mg L^{-1} .

Tabela 7. Planejamento fatorial 2^3 (com ponto central em triplicata) utilizado para verificar o efeito do pH; da quantidade de esferas de alginato de ferro e da concentração de peróxido de hidrogênio na degradação do corante azul Qr-19 (50 mg L^{-1}) pelo processo foto-Fenton utilizando luz artificial (Volume: 250 mL; Tempo de reação: 5 min; Resposta: % de descoloração em 5 minutos).

Variáveis	Nível (-)		Nível (•)	Nível (+)
pH	3		4	5
Massa (g)	0,5		0,75	1,0
C _{H2O2} mg L ⁻¹	25		50	100
Experimento	Variáveis			%
	pH	massa	C _{H2O2}	Descoloração
1	-	-	-	38
2	-	-	+	63
3	-	+	-	64
4	-	+	+	79
5	+	-	-	13
6	+	-	+	24
7	+	+	-	35
8	+	+	+	53
9	0	0	0	35 +/- 2

Efeitos principais: pH: - 30 +/- 2; massa: 23 +/- 2; $C_{H_2O_2}$: 17 +/- 2

Efeitos de interação: pH x massa: 2 +/- 2; $[H_2O_2]$ x massa: -1 +/- 2;
 $[H_2O_2]$ x pH: -3 +/- 2; pH x massa x $C_{H_2O_2}$: 4 +/- 2

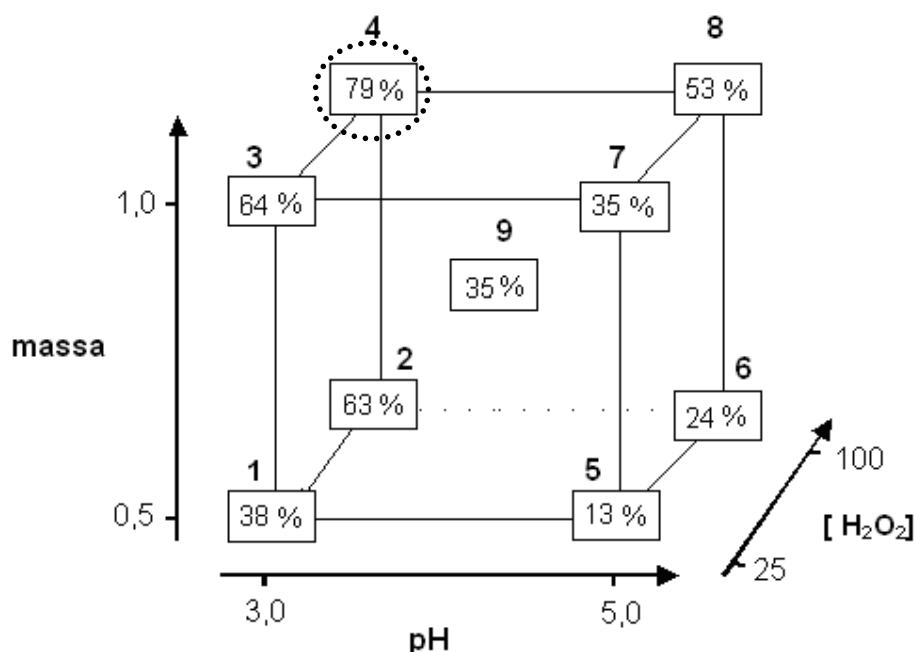


Figura 37. Representação geométrica do planejamento fatorial 2^3 empregado para a matriz alginato de ferro, seguindo as condições experimentais expressas na Tabela 7.

Em função dos efeitos calculados é possível observar uma maior eficiência de degradação nas condições do experimento 4, representadas por uma massa de esferas de alginato/ferro de 1,0 g, pH 3 e concentração de H_2O_2 de 100 mg L^{-1}). Nestas condições, descolorações de 79% foram observadas, em tempos de reação de 5 min (Figura 37).

Após a escolha das condições ideais de reação, foram realizados estudos de degradação de corantes isolados envolvendo os processos Fenton e Foto-Fenton, utilizando, para este último, fontes de radiação artificial e solar.

5.1.5.2. ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE CORANTES POR PROCESSOS FENTON

Inicialmente foi estudada a degradação do corante modelo (azul QR 19) pelo processo Fenton, utilizando-se as condições experimentais otimizadas anteriormente. O monitoramento espectrofotométrico (Figura 38) permitiu observar uma redução apenas parcial da banda característica do grupo cromóforo (592 nm) nos primeiros 30 minutos de tratamento, o que representou uma descoloração da ordem de 50%. Por

sua vez, os fortes sinais registrados na região do ultravioleta (200 a 300 nm), sofreram uma pequena diminuição de intensidade nos primeiros 30 min, permanecendo inalterados a partir deste tempo de reação. Em função de esta região ser característica de grupos aromáticos ou de outros grupos, a manutenção do sinal implica em uma degradação parcial da molécula de corante, envolvendo, em grande parte, apenas a quebra da conjugação que é característica do grupo cromóforo. Esta característica faz com que a área espectral integrada (190-750 nm) seja reduzida em uma pequena extensão, praticamente acompanhando a diminuição do teor de COT. A pouca significativa redução destes parâmetros implica em uma baixa capacidade de mineralização apresentada pelo sistema Fenton, o que pode ser explicado também pelo baixo consumo de peróxido de hidrogênio.

Conforme comentado anteriormente, a eficiência na degradação de poluentes orgânicos pode ser significativamente melhorada quando o processo Fenton é associado a fontes de radiação. Neste trabalho, fontes naturais e artificiais foram avaliadas, encontrando-se os resultados apresentados a seguir.

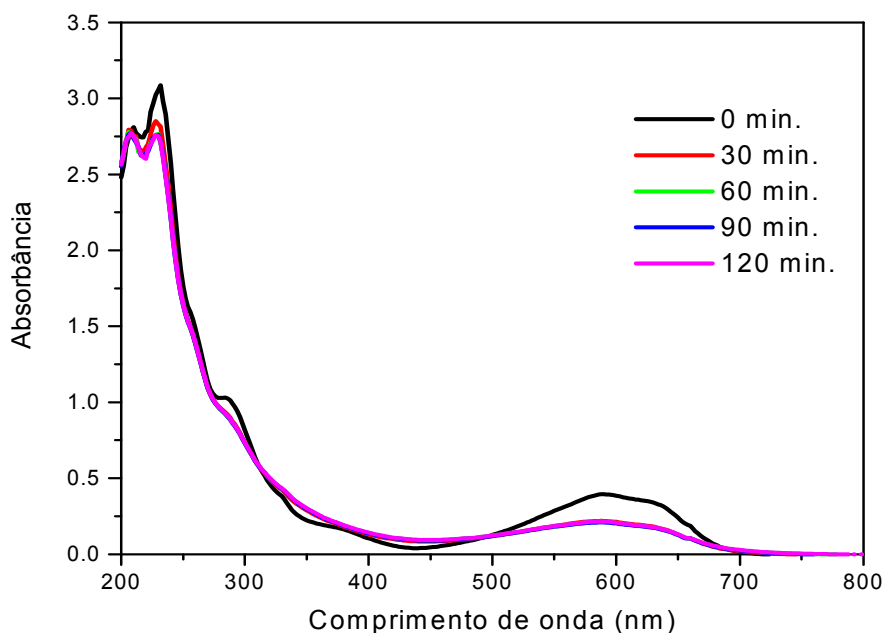


Figura 38. Modificação do perfil espectral durante a degradação de soluções aquosas do corante Azul Qr-19 (50 mg L^{-1}) pelo processo Fenton aplicado na presença de esferas de alginato de ferro. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=3 e concentração de H_2O_2 : 100 mg L^{-1} .

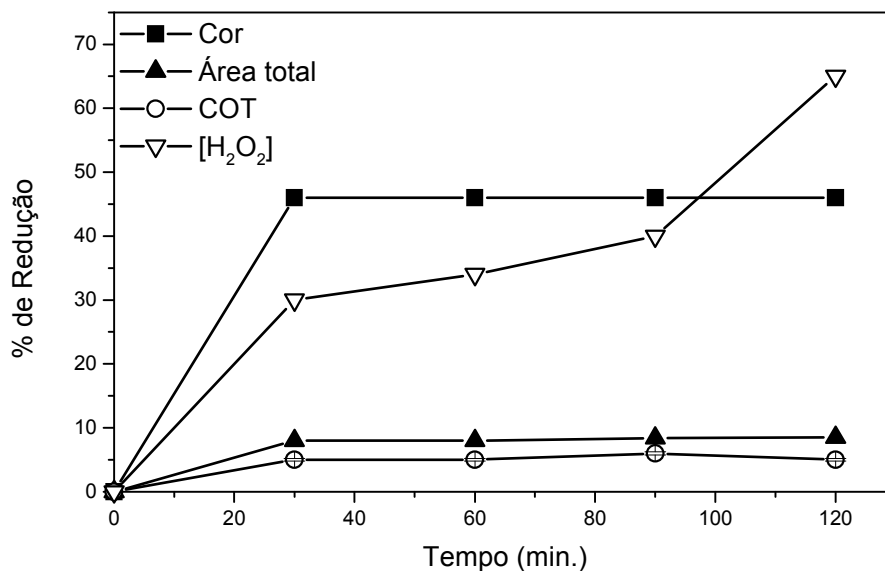


Figura 39. Modificação da cor, área espectral total, carbono orgânico total e concentração de peróxido de hidrogênio durante a degradação de soluções aquosas de corante Azul Qr-19 (50 mg L⁻¹) pelo processo Fenton aplicado na presença de esferas de alginato de ferro. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=3 e concentração de H₂O₂:100 mg L⁻¹.

5.1.5.3. ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE CORANTES POR PROCESSOS FOTO-FENTON ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO ARTIFICIAL

Os processos foto-Fenton são muito utilizados na degradação de inúmeras substâncias recalcitrantes, principalmente em razão da elevada eficiência de degradação propiciada pela componente fotoquímica. Neste estudo, o processo foi aplicado na presença de radiação artificial, utilizando-se uma lâmpada a vapor de mercúrio protegida por um bulbo de vidro Pyrex, o qual permite o aproveitamento da radiação UV-A (320-400 nm).

O monitoramento espectrofotométrico do processo de degradação do corante Azul QR-19 (Figura 40) indica uma rápida degradação da molécula, o que permite uma significativa redução da banda referente ao grupo cromóforo (592 nm) e dos sinais característicos da estrutura aromática (200 e 300 nm).

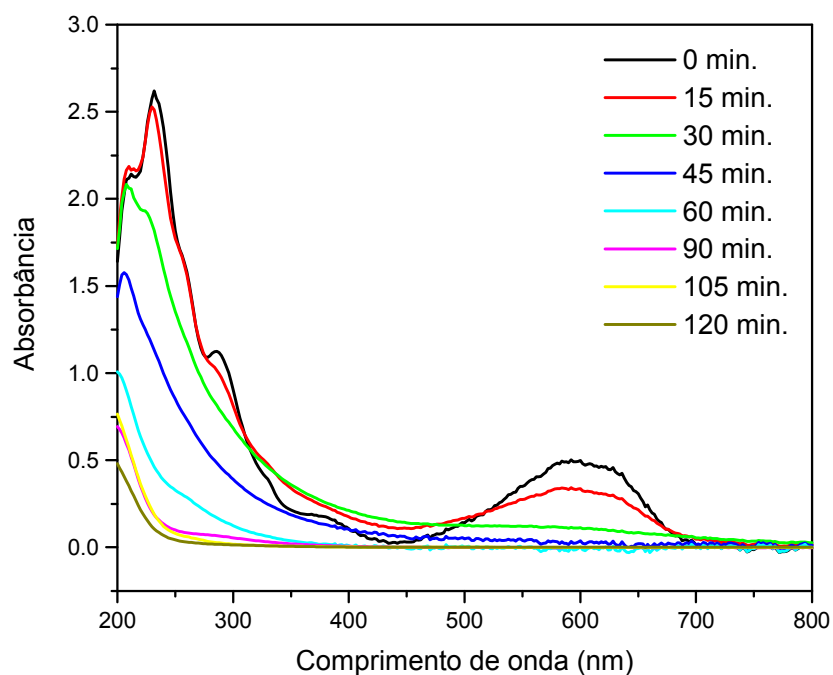


Figura 40. Modificação do perfil espectral durante a degradação de soluções aquosas do corante Azul Qr-19 (50 mg L^{-1}) pelo processo foto-Fenton aplicado na presença de esferas de alginato de ferro e radiação artificial. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=3 e concentração de H_2O_2 : 100 mg L^{-1} .

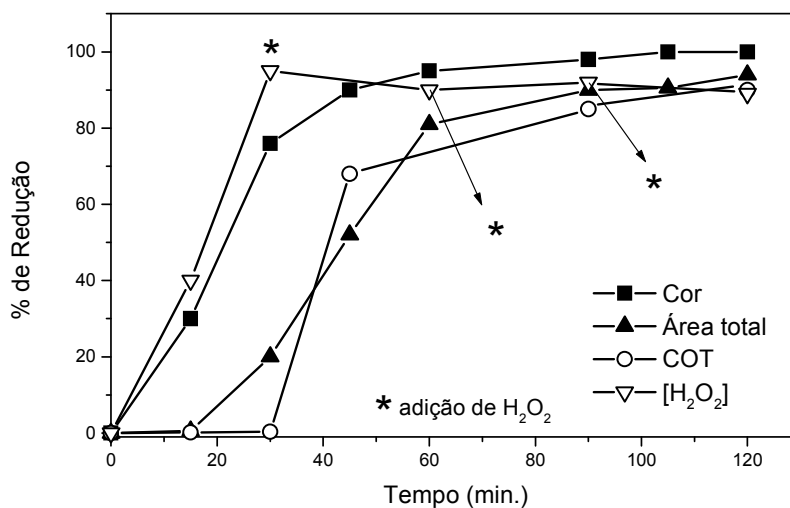


Figura 41. Modificação da cor, área espectral total, carbono orgânico total e concentração de peróxido de hidrogênio durante a degradação de soluções aquosas de corante Azul Qr-19 (50 mg L^{-1}) pelo processo foto-Fenton aplicado na presença de esferas de alginato de ferro e radiação artificial. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=3 e concentração de H_2O_2 : 100 mg L^{-1} .

A descoloração do corante foi praticamente completa em 45 minutos de reação, enquanto que a redução da área espectral e do carbono orgânico total alcançou valores superiores a 80%, em tempos de tratamento de 90 min (Figura 41). Em função da presença de radiação, a concentração de peróxido de hidrogênio decaiu rapidamente, o que implicou em um consumo superior a 90% nos primeiros 30 min de reação. Por este motivo, um sistema de múltiplas adições de peróxido foi utilizado, repondo-se a concentração de 100 mg L⁻¹ a cada 30 min. De maneira geral, admite-se que a adição contínua de peróxido de hidrogênio seja mais recomendada do que a utilização de doses únicas de maior concentração, em função de grandes excessos de peróxido agirem como sequestrante de radical hidroxila, diminuindo a eficiência do processo de degradação (Monteagudo *et al.*, 2009).

Em função do grande número de processos que pode contribuir com a remoção ou com a degradação do corante (ex. sorção nas esferas de alginato, decomposição por fotólise, decomposição por efeito do sistema UV/H₂O₂), todas estas possibilidades foram avaliadas, utilizando-se a remoção do sinal espectral (cor e área espectral integrada) como resposta. Os resultados (Figura 42) indicam uma pequena influência dos fatores antes mencionados, principalmente quando se leva em consideração as altas taxas de degradação observadas nos estudos envolvendo o processo foto-Fenton. A maior contribuição é dada pelo processo de fotólise, que permite uma redução de aproximadamente 10% do sinal espectral centrado em 592 nm e de cerca de 5% da área espectral integrada, em tempos de reação de 180 min.

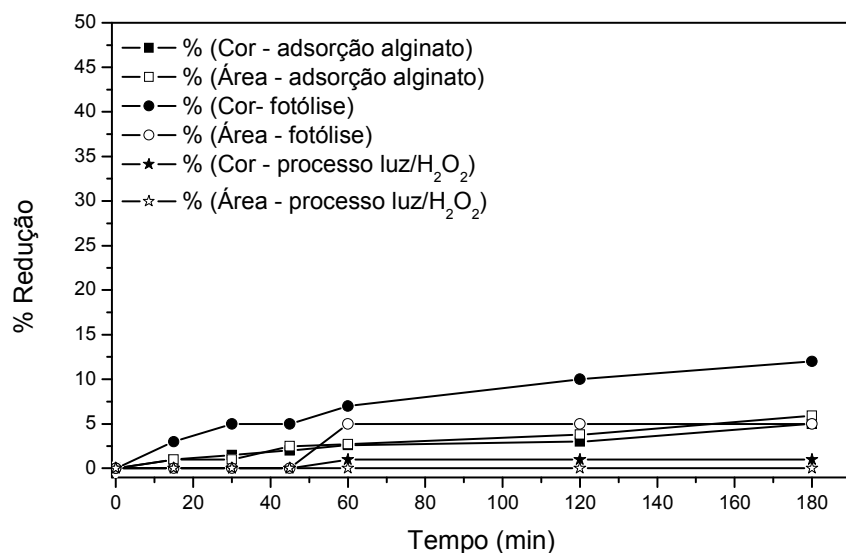


Figura 42. Modificação da cor e da área espectral integrada de soluções aquosas de corante Azul Qr-19 (50 mg L⁻¹) em função de processos de adsorção com a matriz alginato, fotólise e sistema UV/H₂O₂.

Com relação ao efeito do processo de fotólise, é importante salientar que um dos critérios utilizados para a seleção do corante azul QR-19 como substrato padrão correspondeu à sua baixa foto-sensibilidade e, por tanto, à sua maior resistência frente a processos de irradiação. Trata-se de um antecedente importante, uma vez que é comum observar trabalhos que propõem sistemas de degradação fotoquímica de corantes, sem avaliar o efeito isolado da radiação. Dependendo da natureza química do corante, o efeito da radiação pode ser tão ou mais importante do que o processo em estudo, o que é característico, por exemplo, do corante azul de metileno.

Para se aproximar um pouco mais da realidade de um efluente têxtil real, novos estudos de degradação foram realizados, desta vez utilizando-se uma mistura de quatro corantes reativos (azul reativo 19, preto reativo 5, laranja reativo 16 e amarelo brilhante 3G-P). Os resultados do monitoramento espectrofotométrico (Figura 43) indicam uma maior resistência de degradação, o que fez com que a completa remoção das bandas associadas à estrutura dos grupos cromóforos somente tenha sido observada em tempos de reação de 120 min. Neste tempo de reação o sinal espectral associado a espécies aromáticas também foi significativamente reduzido, o que sugere avançados estágios de degradação, provavelmente acompanhados de significativa mineralização. O sinal residual observado por volta de 200 nm pode corresponder a espécies alifáticas de baixa massa molar, tipicamente álcoois, aldeídos e ácidos carboxílicos, tal como reportado em estudos de degradação envolvendo violeta de cristal (Fan *et al.*, 2009)

A partir de 180 min de reação foi possível observar um aumento do sinal espectral e 300 nm, o que pode estar associado à decomposição do polímero. A decomposição da matriz de alginato também pode ser evidenciada no monitoramento do teor de carbono orgânico total (Figura 44). Enquanto a mineralização alcança valores próximos a 80% em tempos de reação de 150 min, o equivalente 20% de COT aparece em maiores tempos de reação. De acordo com relatos de Burana-osot e colaboradores (2009), alginato pode ser depolimerizado por ação da radiação ultravioleta, neste caso particular na presença de dióxido de titânio, diminuindo em até 60% a massa molar média e provocando, conseqüentemente, a liberação de oligossacarídeos (Burana-osot *et al.*, 2009).

Nas condições experimentais utilizadas, 80% da carga inicial de peróxido de hidrogênio foi consumida em 90 min de tratamento, o que obrigou à sua reposição nos tempos de 90, 120 e 150 minutos.

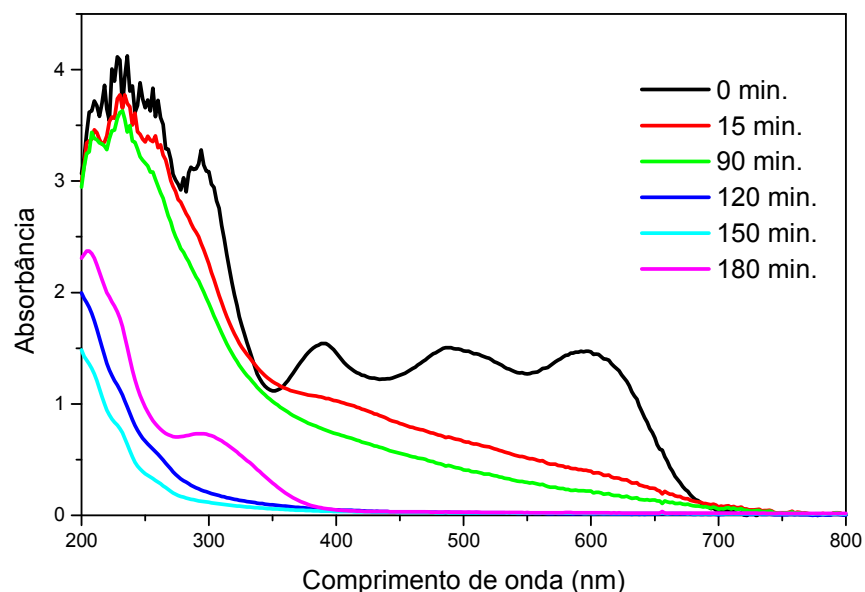


Figura 43. Modificação do perfil espectral durante a degradação de soluções aquosas contendo mistura de corantes pelo processo foto-Fenton aplicado na presença de esferas de alginato de ferro e radiação artificial. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=3 e concentração de H_2O_2 : 100 mg L^{-1} .

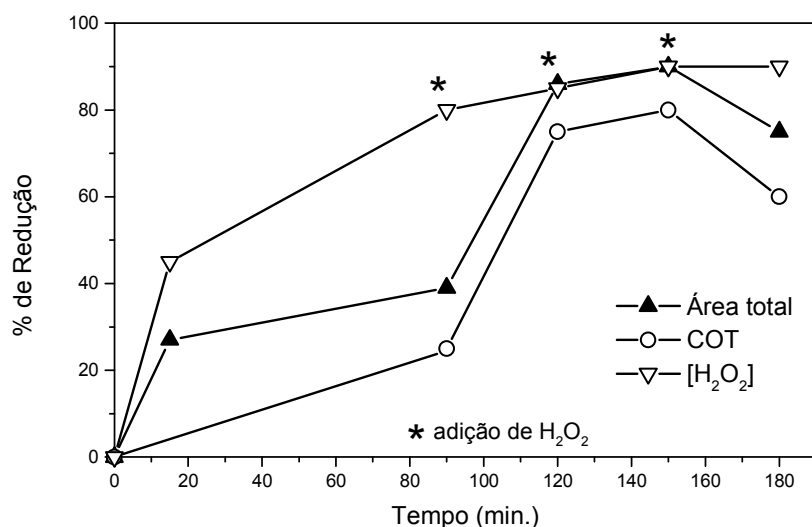


Figura 44. Modificação da cor, da área espectral integrada, do teor de carbono orgânico total e da concentração de peróxido de hidrogênio durante a degradação de soluções aquosas contendo mistura de corantes pelo processo foto-Fenton aplicado na presença de esferas de alginato de ferro e radiação artificial. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=3 e concentração de H_2O_2 : 100 mg L^{-1} .

5.1.5.4. ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE CORANTES POR PROCESSOS FOTO-FENTON ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO SOLAR

Embora a elevada eficiência de degradação dos processos oxidativos avançados assistidos por radiação tenha sido amplamente demonstrada (Pereira e Freire, 2005; Azbar *et al.*, 2004; Kunz *et al.* 2002; Robinson *et al.*, 2001; Freire *et al.*, 2000; Arslan e Balcioglu, 1999), a sua utilização em grande escala não tem sido muito explorada, principalmente em função do elevado custo associado ao uso de fontes artificiais de radiação (Malato *et al.*, 2009). Deste ponto de vista, o desenvolvimento de sistemas assistidos por radiação solar se apresenta extremamente conveniente (Carneiro *et al.*, 2007; Gernjak *et al.*, 2006; Fernández *et al.*, 2005; Gumy *et al.*, 2005; Kositzi *et al.*, 2004; Malato *et al.*, 2003), principalmente em regiões de elevada incidência de radiação solar (Bahnemann, 2004). Além de propiciar um baixo custo de tratamento, processos foto-Fenton assistidos por radiação solar apresentam uma elevada eficiência de degradação (Carneiro *et al.*, 2007; Torrades *et al.*, 2004; Malato *et al.*, 2003;), ao mesmo tempo em que se constituem como importante exemplo de tecnologia sustentável.

Neste trabalho, estudos de degradação envolvendo radiação solar foram aplicados nas mesmas condições experimentais antes descritas, utilizando-se coletores parabólicos de alumínio (Figura 20). Cabe salientar que estes estudos foram conduzidos sempre em dias bastante ensolarados, no horário entre as 11h00min e 16h00min, período em que a irradiação é de maior intensidade.

No estudo envolvendo a degradação de soluções aquosas do corante Azul Qr-19 foi obtida a seqüência de espectros apresentada Figura 45, a qual demonstra a rápida degradação do cromóforo e a completa remoção da cor em tratamentos de 15 min. O sinal referente a formas aromáticas (200-350 nm) também é significativamente reduzido em 15 min de tratamento, o que atesta a elevada capacidade de degradação apresentada pelo sistema.

Adicionalmente, os resultados sumarizados na Figura 46 indicam uma redução da área espectral de da ordem de 80% e uma redução do teor de COT de 75%, em 45 min de reação. Na presença de radiação solar o consumo de peróxido de hidrogênio se processou de maneira mais lenta, o que permitiu sustentar todo o processo com uma única adição. Nestas condições, uma concentração residual equivalente a 20% da concentração inicial foi medida após 45 min de tratamento.

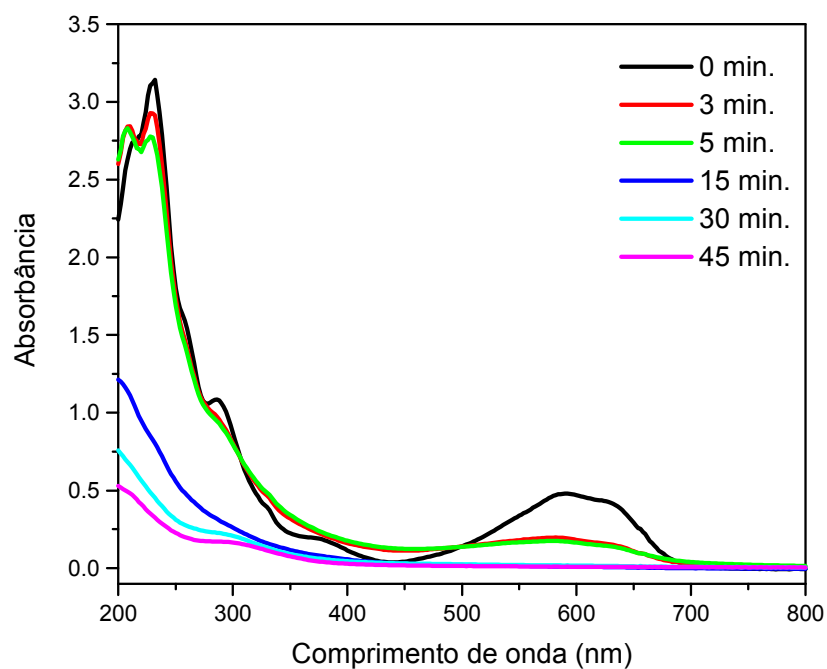


Figura 45. Modificação do perfil espectral durante a degradação de soluções aquosas contendo o corante Azul Qr-19 (50 mg L^{-1}) pelo processo foto-Fenton aplicado na presença de esferas de alginato de ferro e radiação solar. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=3 e concentração de H_2O_2 : 100 mg L^{-1} .

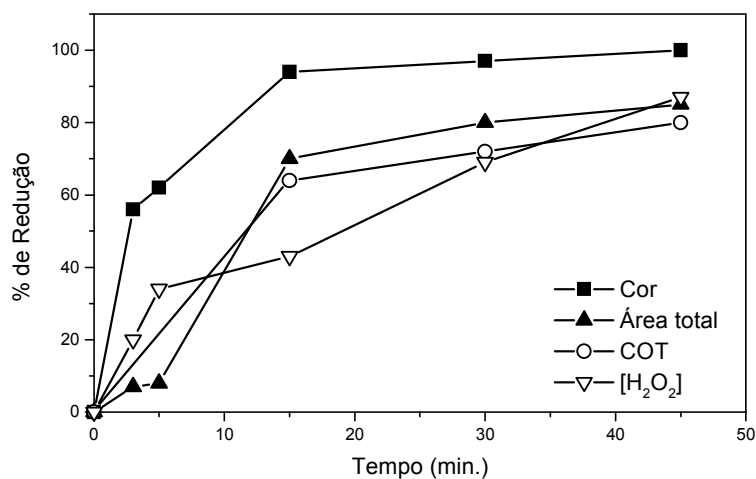


Figura 46. Modificação da cor, da área espectral integrada, do teor de carbono orgânico total e da concentração de peróxido de hidrogênio durante a degradação de soluções aquosas contendo o corante Azul Qr-19 (50 mg L^{-1}) pelo processo foto-Fenton aplicado na presença de esferas de alginato de ferro e radiação solar. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=3 e concentração de H_2O_2 : 100 mg L^{-1} .

De maneira geral, o processo assistido por radiação solar apresentou uma maior eficiência de degradação do que o processo assistido por radiação artificial, provavelmente em função do positivo efeito do aumento da temperatura. Nos estudos envolvendo radiação artificial foi utilizado um reator refrigerado a água, operando em temperatura de aproximadamente 25 a 28 °C. Nos estudos envolvendo radiação solar não foi utilizado nenhum sistema de refrigeração, o que fez com que a temperatura alcançasse valores de até 41 °C. O efeito benéfico da temperatura foi relatado por Sun e colaboradores (2007), em estudos de degradação do corante negro de amido 10B por processos Fenton. Neste estudo, o aumento da temperatura entre 15 e 45 °C provocou importante aumento na eficiência de degradação, por conta do favorecimento da reação entre peróxido de hidrogênio e formas ferrosas e férricas (Sun *et al.*, 2008).

Infelizmente, o comentado aumento de temperatura impediu a aplicação de processos foto-Fenton por tempos superiores a 60 min, por conta da decomposição da matriz polimérica. Desta forma, processos de degradação envolvendo a mistura de corantes tiveram que ser interrompidos antes deste tempo, o que impediu a observação de significativos graus de degradação.

É importante salientar que a eficiência dos processos mediados por radiação solar é fortemente influenciada pelas condições meteorológicas, o que faz com que a fluência fotônica seja bastante variável. Neste trabalho, o fluxo fotônico da radiação UV-A (330-400 nm) foi continuamente monitorado com a ajuda de um radiômetro. Embora a radiação incidente flutuasse durante a realização dos experimentos, principalmente por conta do surgimento de nuvens, um valor médio de 45 Wm⁻² foi registrado em todos os casos.

A concentração de ferro em solução foi monitorada durante todos os processos de degradação, encontrando-se, em todos os casos, valores inferiores a 3 mg L⁻¹. De acordo com relatos de Noorjahan e colaboradores (2005), o uso de formas imobilizadas de íon férrico, em uma matriz de zeólita, permite a ocorrência de reações heterogêneas, as quais envolvem: a) sorção do substrato na superfície da matriz, b) fotorredução das formas férricas a ferrosas, c) produção de radical hidroxila por reação entre íon ferroso e peróxido de hidrogênio e d) degradação oxidativa do substrato previamente sorvido (Noorjahan *et al.*, 2005). Em teoria, a sorção preliminar do substrato permite significativos aumentos na eficiência do processo de degradação, em função da proximidade entre o radical hidroxila e a molécula de substrato.

Uma observação similar foi realizada por Moncayo-Lasso e colaboradores (2008), estudando a degradação de hidroquinona por processos Fenton assistidos por íon férrico imobilizado em fibras de sílica. Neste caso, foi considerado que

concentrações de ferro solúvel da ordem de 1 a 2 mg L⁻¹ contribuem de maneira pouco significativa com a degradação observada, ao mesmo tempo em que as formas férricas, solubilizadas durante a produção de radical hidroxila, podem ser readsorvidas em etapas posteriores (ver equações 21 a 23).



De acordo com os resultados obtidos, pode-se considerar que a matriz de alginato apresentou elevada eficiência de degradação do corante Azul Qr-19. No entanto, a aplicação da matriz para a degradação de compostos que necessitam de um tempo superior a 150 minutos para a degradação, o uso da matriz de alginato passa a ser desfavorável, devido a decomposição do material.

5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO
PARTE 2 - MATRIZ QUITOSANA

5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO PARTE 2- MATRIZ QUITOSANA

5.2.1. PREPARAÇÃO DAS ESFERAS DE QUITOSANA

O polímero natural quitosana tem sido usado nas mais variadas aplicações, conforme já mencionado, o qual se apresenta, comercialmente, na forma de um pó amarelado. Este aspecto, porém, muitas vezes não é considerado adequado à aplicação requerida e o uso da quitosana na forma de esferas se apresenta como uma alternativa interessante. Sob este aspecto, várias metodologias podem ser utilizadas para a obtenção de esferas de quitosana, as quais podem ser destacadas: coagulação; inversão de fases e *spray-drying*. Neste trabalho foi escolhido o processo de coagulação pela simplicidade operacional e praticidade do método, o qual emprega materiais de fácil acesso e manuseio, além do baixo custo.

Para a preparação das esferas, segundo o procedimento citado, uma solução de quitosana em ácido acético 5% m/v foi gotejada em uma solução de hidróxido de sódio nas concentrações: 0,1; 0,2; 0,5; 0,7; 1,0 e 2,0 mol L⁻¹. Foram utilizadas concentrações distintas de NaOH com o objetivo de definir a concentração ideal de hidróxido de sódio de maneira a obter esferas resistentes. Os resultados demonstraram que, nas concentrações de 0,1 e 0,2 mol L⁻¹ não ocorreu formação de esferas. Já em 0,5 mol L⁻¹, um aglomerado do polímero foi formado; e em 0,7 mol L⁻¹ começaram a ser formadas estruturas com formato aparentemente esférico, porém totalmente irregulares e bastante frágeis. Por outro lado, nas concentrações 1,0 e 2,0 mol L⁻¹ ocorreu a formação efetiva das esferas, como pode ser observado pela Figura 47.



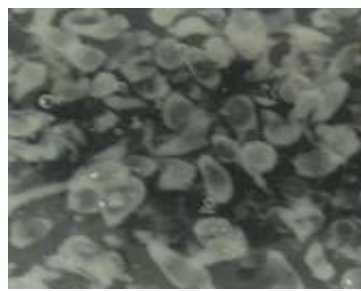
$C_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$



$C_{\text{NaOH}} = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$



$C_{\text{NaOH}} = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$



$C_{\text{NaOH}} = 0,7 \text{ mol L}^{-1}$



$C_{\text{NaOH}} = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$



$C_{\text{NaOH}} = 2,0 \text{ mol L}^{-1}$

Figura 47. Imagens dos materiais obtidos a partir de uma solução de quitosana, gotejada sobre soluções aquosas de NaOH nas concentrações: 0,1; 0,2; 0,5; 0,7; 1,0 e 2,0 mol L⁻¹.

Embora formadas, as esferas precipitadas com banho de coagulação constituído da solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ não apresentaram boa resistência mecânica e dissolveram-se em soluções com pH abaixo de 7,0. Esse resultado corrobora com as observações de Chiou e Wu, que utilizaram metodologia semelhante (banho de coagulação com NaOH 1,0 mol L⁻¹) para o preparo das esferas, e observaram que as mesmas eram dissolvidas parcialmente em soluções com pH < 6 (Chiou e Wu, 2004).

Considerando estas observações, foi empregado o valor constante de concentração de 2,0 mol L⁻¹ de solução aquosa de NaOH como ideal para a formação das esferas de quitosana.

5.2.2. RETICULAÇÃO DAS ESFERAS DE QUITOSANA

Após o adequado procedimento de formação das esferas, as mesmas foram submetidas à reação com glutaraldeído, para tal, uma quantidade conhecida de esferas foi adicionada a uma solução aquosa de glutaraldeído 0,1 % (v/v) por 24 horas a temperatura ambiente e sob agitação constante.

A quitosana, quando submetida à reação com um reagente que possui dois ou mais grupos funcionais reativos carbonílicos (grupos aldeído) pode formar ligações entre os grupos amino do polímero e aldeído do reagente, formando o polímero reticulado (ou com ligações cruzadas), de estrutura tridimensional. (Fávere, 1994). O material resultante passa a ser insolúvel, característica principal de materiais desta natureza (reticulados). As ligações covalentes entre os grupos amino e os grupos aldeído terminais do agente reticulante são irreversíveis e resistentes a valores de pH extremos. Assim, o reticulante bifuncional glutaraldeído (1,5-pentanodial) pode ser usado para inibir a solubilização através da formação de uma base de Schiff com os grupos amino livres da unidade glucosamina do polímero (Yang, 1984). A transformação da quitosana em pó em microesferas de quitosana reticulada confere ao polímero características que melhoram a resistência à degradação química e biológica, aumenta a força mecânica e a resistência à abrasão.

A Figura 48 ilustra a reação entre a quitosana e o glutaraldeído, com a posterior formação da ligação cruzada entre duas cadeias do polímero natural linear, obtendo a quitosana reticulada.

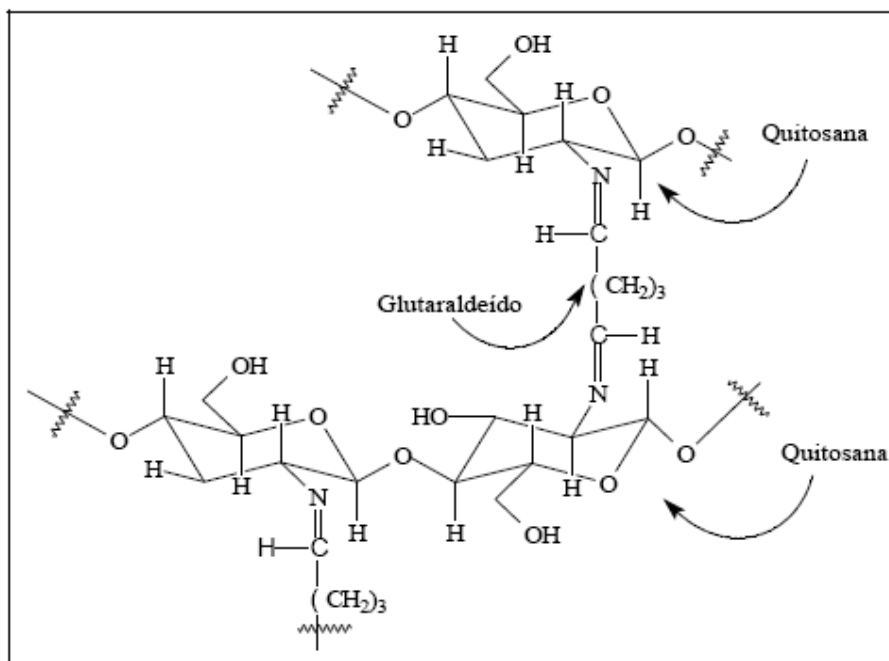


Figura 48. Representação esquemática das ligações cruzadas entre duas cadeias poliméricas da quitosana com glutaraldeído.

O mecanismo de reação é típico e envolve a adição nucleofílica do grupo -NH_2 da quitosana ao carbono carbonílico do glutaraldeído. As estruturas das combinações químicas formadas não tem sido estudadas em detalhes, sendo que, normalmente, duas estruturas distintas são sugeridas (Monteiro *et al.*, 1999):

- (1)- há formação de apenas uma base de Schiff, reação entre um NH_2 e um grupo aldeído do glutaraldeído e outro grupo aldeído livre remanescente e é geralmente usado para uma reação subsequente. O grupo fica pendente como cadeia lateral.
- (2)- a ligação cruzada é formada com somente uma molécula de glutaraldeído e duas unidades de quitosana, resultando na formação de duas bases de Schiff envolvendo ambos os grupos amino e a molécula de glutaraldeído, conforme a representação sugerida na Figura 48.

Considerando e avaliando as duas propostas, ambas são possíveis de ocorrer. Porém, após a reação com glutaraldeído, as esferas se tornaram insolúveis na solução de ácido acético. Caso somente a formação de ramificações de glutaraldeído (proposta 1) fosse favorecida, o polímero resultante seria, provavelmente, mais solúvel que o polímero precursor, na forma linear. Assim, pode-se sugerir que ambos os processos tenham ocorrido, sem prevalecer nenhum deles, mas o efeito da reticulação parece ser mais efetivo sobre o da ramificação, já que o polímero obtido ficou insolúvel. A partir daqui o polímero resultante da reação quitosana + glutaraldeído será

designado como quitosana reticulada. Assim, uma proposta para o material após a reação com o glutaraldeído pode ser feita, a partir das observações anteriores, conforme mostrado na Figura 49.

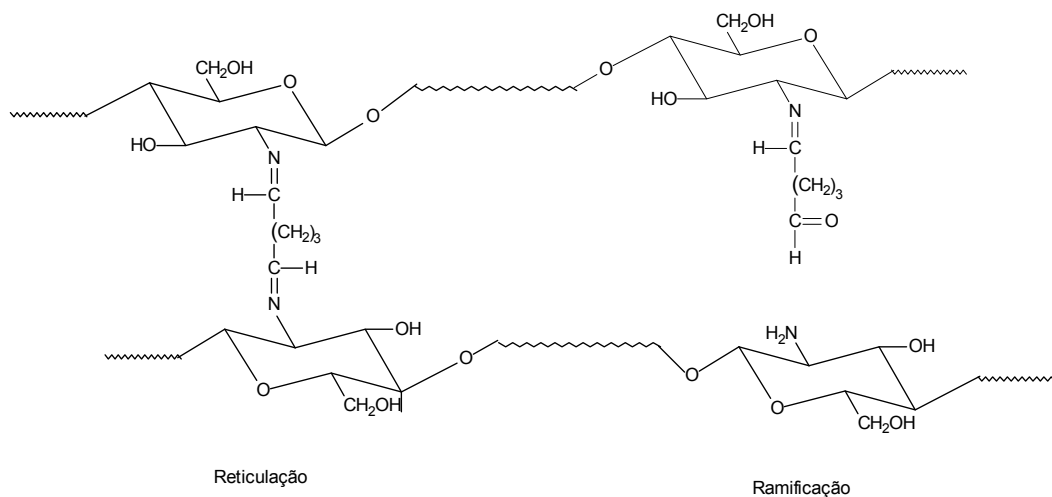


Figura 49. Proposta de interação do glutaraldeído pelo grupamento -NH_2 da quitosana.

Há de se considerar, ainda, que os grupos -OH também podem reagir via mecanismo de adição nucleofílica com grupos aldeído, formando novos grupos denominados hemiacetais (Figura 50). Embora a hidroxila primária seja menos reativa, ela está menos impedida para gerar a reticulação ou a ramificação. Esta reação, no entanto, é menos provável de acontecer devido à maior nucleofilicidade dos -NH_2 da quitosana.

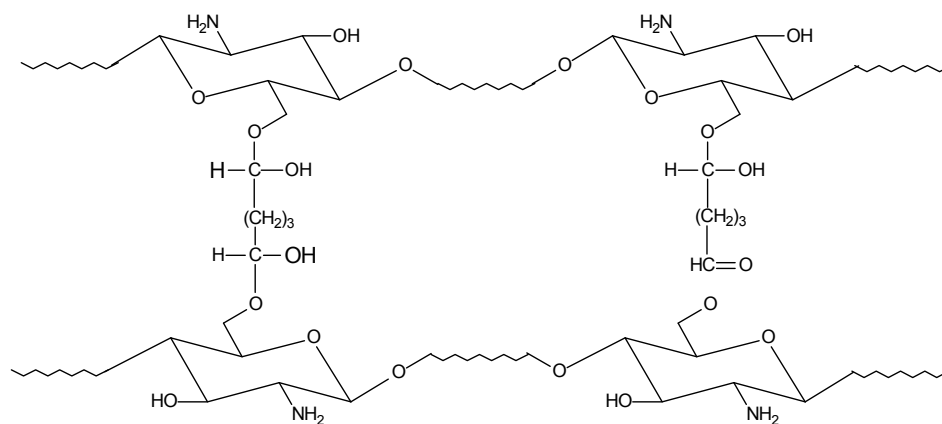
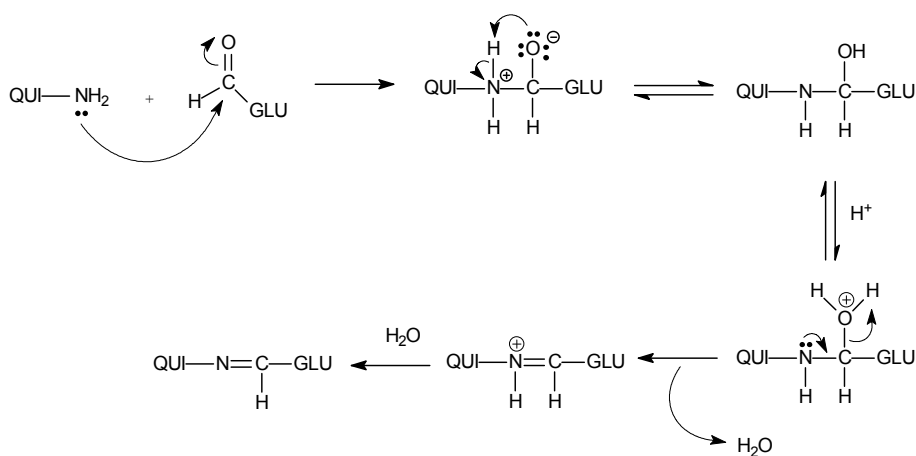


Figura 50. Proposta de interação do glutaraldeído pelo grupamento -OH da quitosana.

Os mecanismos para a reação da quitosana - glutaraldeído com o grupo -NH_2 e com o grupo -OH estão representados na Figura 51.

Com o grupo -NH_2



Com o grupo -OH

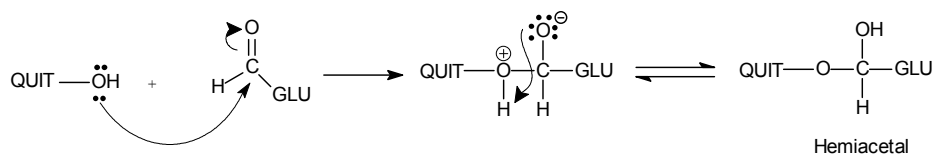


Figura 51. Mecanismo para a reação da quitosana com o glutaraldeído.

5.2.3. SORÇÃO DE FERRO NAS ESFERAS DE QUITOSANA

Para o processo de adsorção de ferro nas esferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído, uma quantidade conhecida de esferas (aproximadamente 0,5 g) foi adicionada a uma de cloreto ferroso nas concentrações de 50 a 200 mg L⁻¹ de Fe²⁺ em pH=3 por 96 horas, as quais permaneceram sob agitação orbital de 120 rpm à temperatura ambiente, conforme mostrado na Figura 52.



Figura 52. Mesa agitadora orbital onde foram realizados os experimentos de adsorção de ferro nas esferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído.

A concentração do íon Fe^{2+} foi determinada no sobrenadante até que o equilíbrio aparente fosse estabelecido. Monitorando a concentração de íons ferrosos em solução, e assim como realizado para as esferas de alginato, foi possível calcular a capacidade de sorção das esferas, expressa por (q_e), quantidade de ferro adsorvido no equilíbrio, através da equação 19, já descrita na parte dos resultados referentes à matriz de alginato. A Figura 53 mostra a capacidade de sorção das esferas de quitosana em função do tempo. É possível observar que, para a quitosana, 30 horas foram suficientes para que o equilíbrio fosse atingido para todas as concentrações estudadas. O experimento foi realizado em triplicata e mostrou desvio padrão de aproximadamente 3%. Assim, foi estabelecida a concentração de Fe^{2+} de 200 mg L^{-1} para os ensaios de adsorção nas esferas de quitosana para posterior aplicação. Neste ensaio, foi obtido um valor de 26 mg de ferro adsorvido /grama de amostra.

Nagah e colaboradores (2005) estudaram o comportamento de sorção de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em solução aquosa em esferas de quitosana pura, sem reticulação e também em esferas reticuladas com glutaraldeído e outros agentes de reticulação sendo que o equilíbrio de sorção foi atingido em 40 minutos de contato (Nagah *et al.*, 2005).

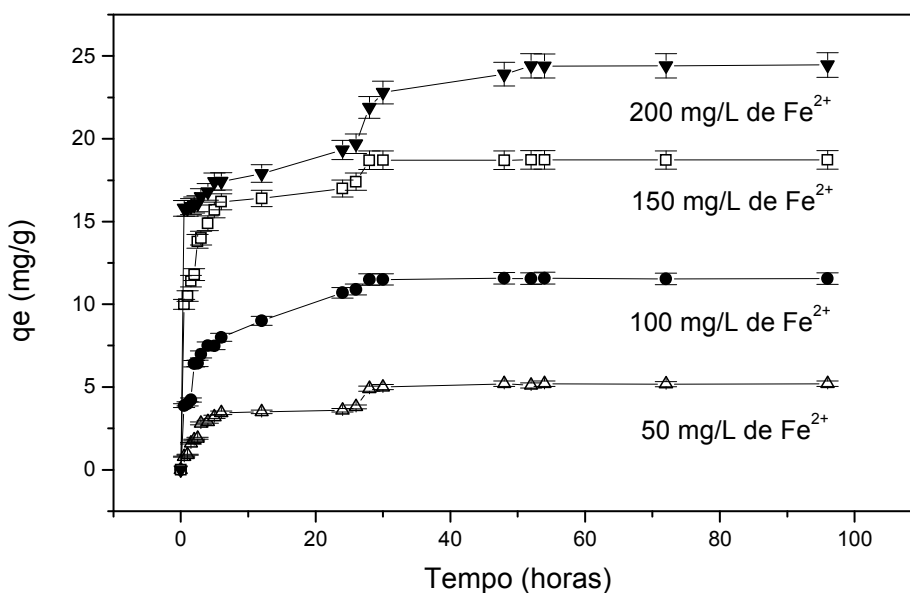


Figura 53. Representação da concentração de íons ferrosos sorvida pelas esferas de quitosana reticulada com solução de glutaraldeído 0,1% (v/v) em função do tempo. Massa de adsorvente 100 mg; concentração de Fe^{2+} de 50 a 200 mg L^{-1} ; volume da solução de Fe^{2+} 200 mL; pH=3, temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) e agitação de 120 rpm.

5.2.4. CARACTERIZAÇÃO DAS ESFERAS DE QUITOSANA

Uma vez que os materiais foram obtidos de maneira eficiente, estes foram caracterizados segundo os procedimentos descritos a seguir.

5.2.4.1. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO PARA AS AMOSTRAS DE QUITOSANA PURA E QUITOSANA RETICULADA COM GLUTARALDEÍDO

A Figura 54 mostra os espectros na região do infravermelho para as esferas de quitosana pura (sem reticulação) e das esferas reticuladas com glutaraldeído. As principais bandas observadas foram: banda de estiramento axial de OH em 3436 cm^{-1} , a qual aparece sobreposta à banda de estiramento do grupo N-H; deformação axial de C=O de amida I em 1656 cm^{-1} ; deformação angular de N-H de amina primária em 1560 cm^{-1} ; e em 1020 cm^{-1} referente ao estiramento C-O do álcool primário. Na amostra de quitosana reticulada com glutaraldeído, pode-se observar que a intensidade da banda referente a amina alifática (1100 cm^{-1}) diminuiu, denotando que estes grupos foram ligados às moléculas de glutaraldeído, formando uma nova estrutura denominada imina (N=C). A presença deste grupo resulta numa absorção na faixa de $1600\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$, banda esta que não foi observada devido à sobreposição com a banda de amida primária. Não houve o aparecimento de bandas características entre $1700\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ relacionadas aos grupos aldeído sugerindo que não existem aldeídos sem reagir na cadeia do polímero reticulado. Este dado também pode ser indicativo de que não há grupos aldeído pendentos (livres) como ramificações na cadeia da quitosana, conforme mencionado anteriormente, indicando que apenas a reticulação ocorreu. Os sinais obtidos no espectro de infravermelho são similares aos encontrados na literatura (Santos, *et al.*, 2003; Torres *et al.*, 2005).

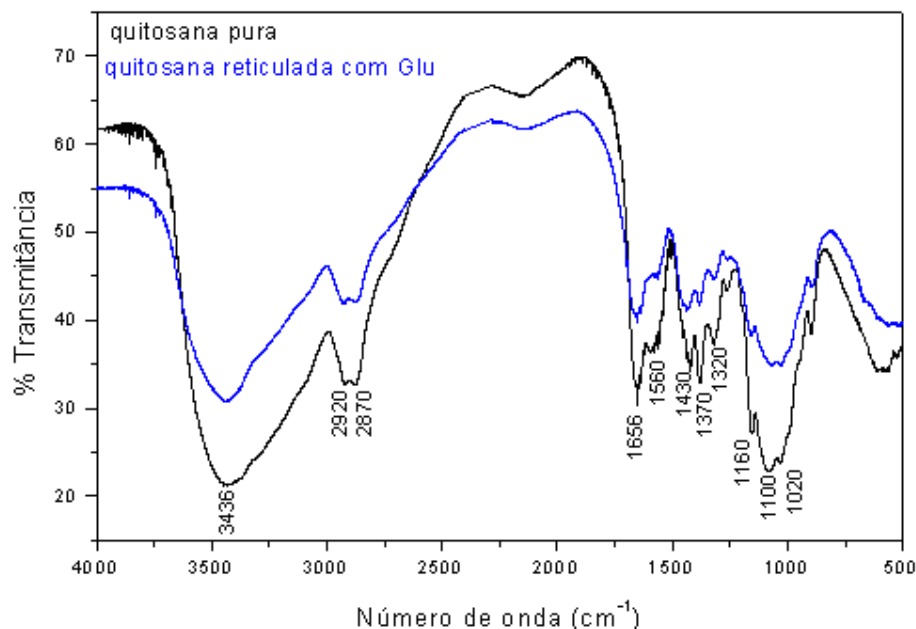


Figura 54. Espectros de absorção na região do infravermelho da amostra de quitosana pura e quitosana reticulada com glutaraldeído (Glu).

5.2.4.2. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE DESACETILAÇÃO (GD) DA QUITOSANA

O grau de desacetilação (GD) é um parâmetro que define a fração de unidades desacetiladas existentes na cadeia polimérica (Duarte *et al.*, 2001). Esse parâmetro define se o polímero é quitina ou quitosana. Arbitrariamente, quando o grau de desacetilação é $> 40\%$ o polímero é definido como quitosana (Tan *et al.*, 1998). O GD influencia na solubilidade da quitosana, pois quanto maior a quantidade dos grupos amino, maior é a repulsão eletrostática entre as cadeias e, conseqüentemente, maior é a solvatação em água.

Vários métodos vêm sendo descritos, na literatura, para determinação do GD, dentre eles destacam-se a titulação potenciométrica (Torres *et al.*, 2005), a espectroscopia UV (Tan *et al.*, 1998), a espectroscopia na região do infravermelho, a espectroscopia de massa (Duarte *et al.*, 2001) e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (Lavertu *et al.*, 2003). No entanto, o melhor método para a determinação do GD ainda tem sido motivo de estudos. Por estas razões, considerando vários aspectos, tais como disponibilidade de equipamentos, facilidade

de operação, dentre outros, a titulação potenciométrica foi o método escolhido neste trabalho.

As Figuras 55 e 56 ilustram o perfil da curva obtida através da titulação potenciométrica da solução de quitosana pura e de quitosana reticulada com glutaraldeído, respectivamente.

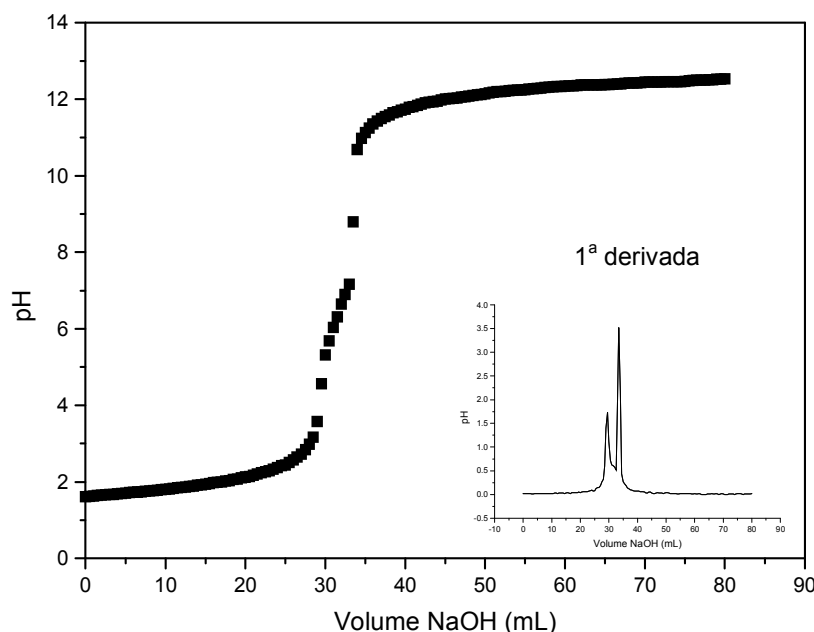


Figura 55. Curva de titulação potenciométrica da solução de quitosana pura em ácido clorídrico ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$). Os pontos representam a média de três determinações. O quadro menor ilustra a primeira derivada da curva de titulação, sendo que os pontos máximos representam os pontos de inflexão.

Foi possível observar que a curva apresenta dois pontos de inflexão: o primeiro relacionado à neutralização do excesso de HCl na solução e o segundo ponto referente à neutralização dos grupos amino protonados. O GD calculado por este método foi de 66,5%, sendo que este valor representa a média de três determinações.

Para efeito de comparação, na literatura valores de GDs foram encontrados variando de 50,0 a 92,3% (Jiang *et al.*, 2005; Adamiec e Modrzejewaka, 2004; Yang *et al.*, 2004; Lin *et al.*, 2002; Martino *et al.*, 1996). Estas variações são decorrentes da fonte e da forma de obtenção do polímero desenvolvidas pelo fabricante.

A Figura 56 mostra os resultados da titulação potenciométrica das esferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído.

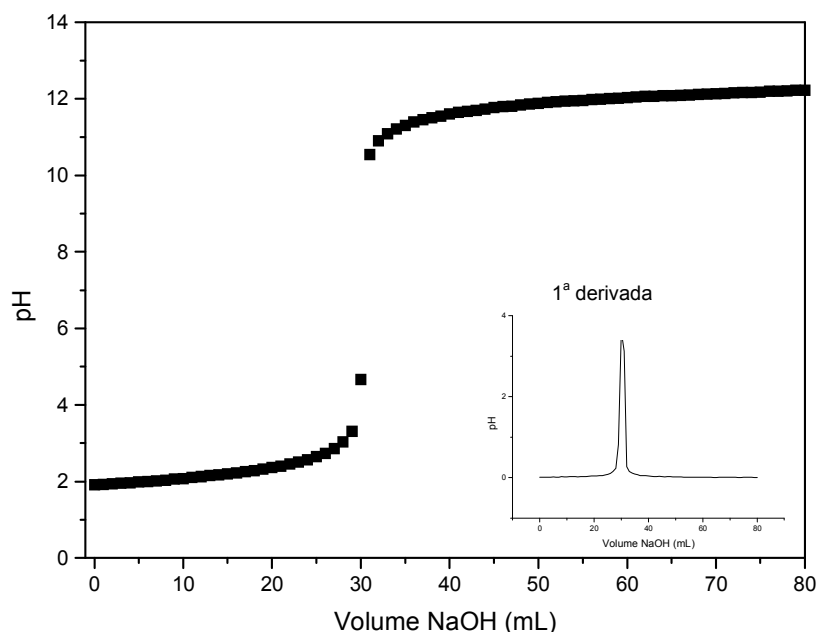


Figura 56. Curva de titulação potenciométrica da solução de quitosana reticulada com glutaraldeído (0,1%) em ácido clorídrico ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$). Os pontos representam a média de três determinações. O quadro menor ilustra a primeira derivada da curva de titulação, sendo que os pontos máximos representam os pontos de inflexão.

As microesferas reticuladas com glutaraldeído não apresentaram quantidade de grupos amino protonáveis mensuráveis pelo método. Foi observada somente uma inflexão na curva de titulação potenciométrica, referente ao consumo de NaOH necessário para neutralizar o HCl adicionado, indicando a ligação do glutaraldeído pelos grupos amino, conforme esperado. Este comportamento também foi observado por Torres e colaboradores (2005).

5.2.4.3. DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR

A massa molar da quitosana foi determinada através de medidas de viscosidade utilizando o viscosímetro de Ostwald, seguindo o mesmo procedimento utilizado para a matriz de alginato. Os ensaios foram realizados em triplicata, para cada concentração do polímero e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 8, tendo que o polímero foi solubilizado em solução aquosa de ácido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e cloreto de sódio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Para as condições do ensaio, foram utilizados valores de $k=1,8 \times 10^{-3}$ e $\alpha=0,93$ (Canella e Garcia, 2001)

Tabela 8. Valores de viscosidade relativa (n_r); viscosidade específica (n_{sp}) e viscosidade reduzida (n_{red}) para a quitosana. Temperatura de 25°C, solvente utilizado: solução aquosa de ácido acético 0,1 mol L⁻¹ e solução aquosa de NaCl 0,2 mol L⁻¹. $k = 1,8 \times 10^{-3}$ e $\alpha = 0,93$ (Canella e Garcia, 2001)

Quitosana			
Concentração (g/mL)	viscosidade relativa (n_r)	viscosidade específica (n_{sp})	viscosidade reduzida (n_{red}) (mL g ⁻¹)
1×10^{-3}	1,23	0,23	230,21
2×10^{-3}	1,62	0,62	310,00
4×10^{-3}	2,64	1,64	410,04
6×10^{-3}	3,86	2,86	476,56
8×10^{-3}	5,93	4,93	616,13

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ foi obtida graficamente através do limite da viscosidade específica reduzida quando a concentração da solução tende a zero, quando o comportamento é representado por um gráfico viscosidade reduzida *versus* concentração da solução do polímero (Figura 57).

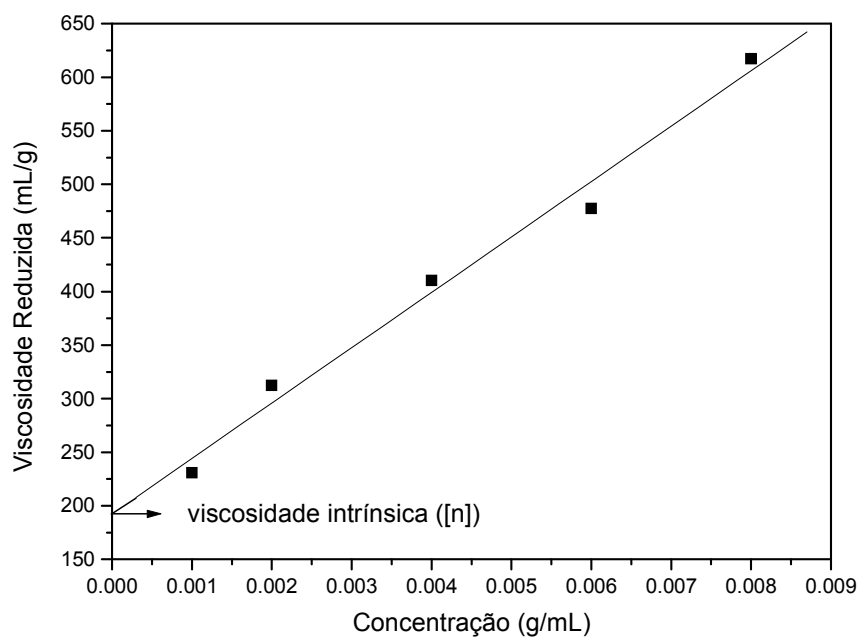


Figura 57. Comportamento da viscosidade reduzida em função concentração da solução de quitosana. Temperatura de 25^oC, solvente utilizado: solução aquosa de ácido acético 0,1 mol L⁻¹ e solução aquosa de NaCl 0,2 mol L⁻¹. $k = 1,8 \times 10^{-3}$ e $\alpha = 0,93$.

Segundo este procedimento experimental, foi determinado um valor de massa molar, conforme equação 15, foi de 240.000 g mol⁻¹, valor que está de acordo com o valor de referência fornecido pelo fabricante que corresponde uma faixa entre 60.000 e 300.000 g mol⁻¹.

5.2.4.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia das esferas de quitosana foi examinada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o objetivo de verificar a homogeneidade superficial das esferas.

A Figura 58 mostra as micrografias das esferas de quitosana/ferro.

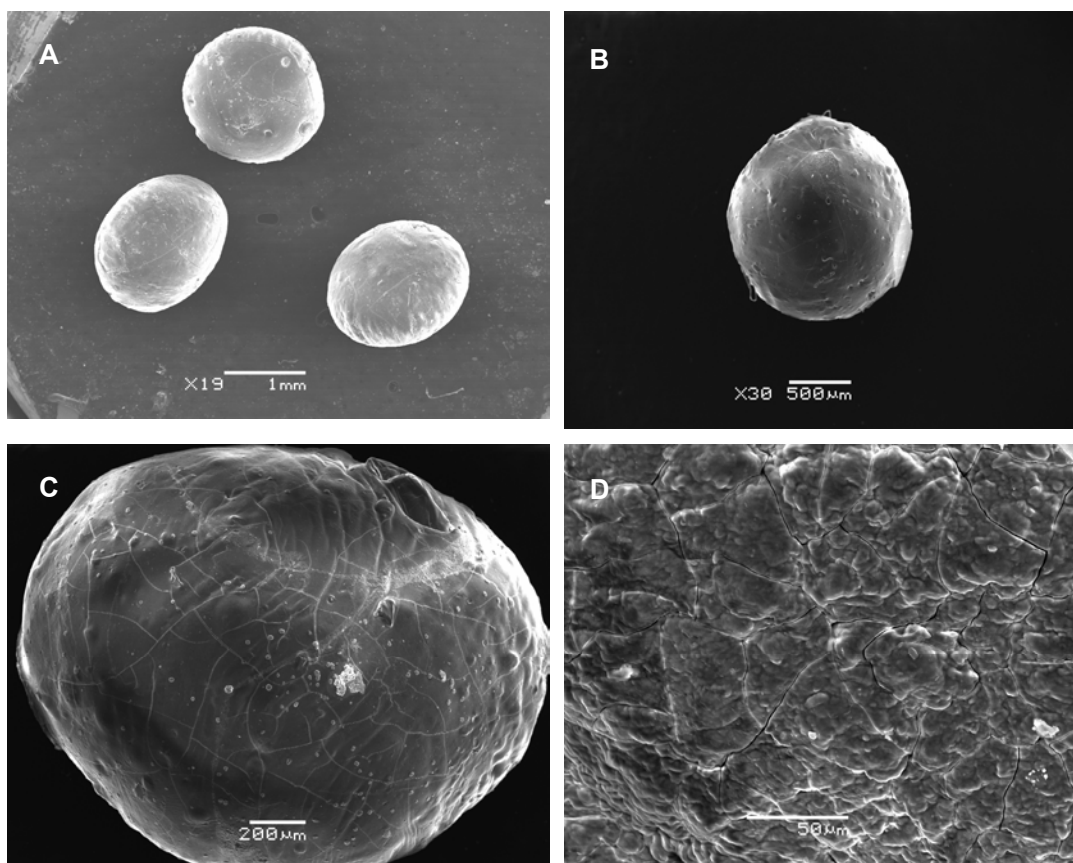


Figura 58. Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das esferas de quitosana/ferro com aumento: 19X (A); 30X (B); 65X (C) e 500X (D).

A avaliação microscópica revelou que as esferas de quitosana apresentaram formato esférico e melhor regularidade, em termos de tamanho, quando comparadas com as esferas de alginato. Também pode ser observada uma morfologia superficial irregular e levemente enrugada com a presença de um material diferenciado que sugere ser aglomerados de ferro (Figura 58C), os quais serão analisados na sequência pela análise de espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS). As esferas de quitosana apresentaram um valor médio de $4,0 \pm 0,3$ mm.

5.2.4.5. ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS) E MAPEAMENTO QUÍMICO PARA O FERRO

Para as esferas de quitosana, como pode ser visualizado na Figura 59, vários depósitos são observados na estrutura superficial do polímero. Com o objetivo de determinar a homogeneidade das amostras, o estudo quantitativo foi realizado em 5 regiões distintas, as quais estão destacadas na Figura 59.

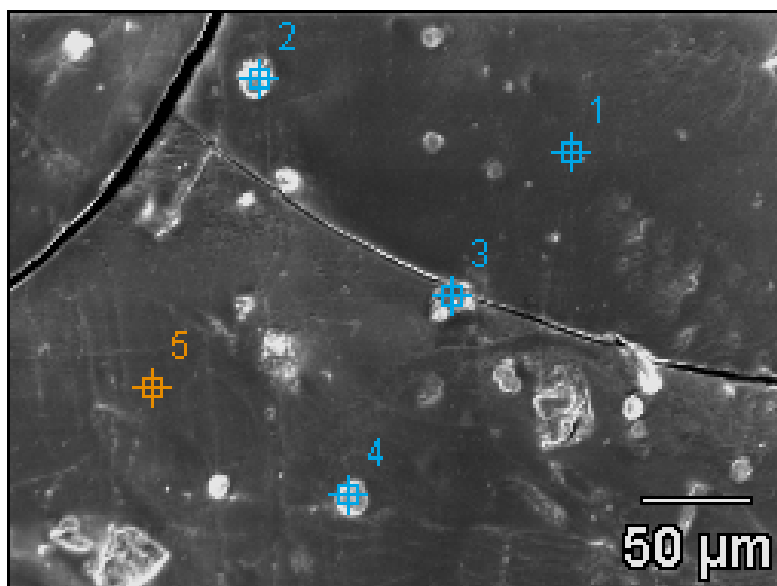


Figura 59. Fotomicrografia da esfera de quitosana com ferro para a identificação e quantificação dos elementos químicos presentes na amostra nas 5 regiões em destaque.

As Tabelas 9 e 10 mostram os valores determinados para a análise quanti e qualitativa por EDS.

Tabela 9. Porcentagem em massa dos elementos químicos identificados nos pontos de 1 a 5 da micrografia das esferas de quitosana com ferro, em destaque na Figura 52.

	C	O	Si	P	Cl	Fe	Ca
Ponto 1	29 ± 1,4	41 ± 1,3	-	-	3,0 ± 0,1	26 ± 0,8	-
Ponto 2	-	32 ± 0,3	0,70 ± 0,06	0,20 +/- 0,06	-	66 ± 0,6	1,0 ± 0,2
Ponto 3	25 ± 0,7	33 ± 0,9	-	-	3,7 ± 0,1	38,5 ± 1,0	-
Ponto 4	-	33 ± 0,2	0,60 ± 0,07	0,30 ± 0,04	-	65 ± 0,5	1,0 ± 0,2
Ponto 5	22 ± 0,56	48 ± 0,8	-	-	3,0 ± 0,1	26 ± 0,7	-

Tabela 10. Porcentagem atômica dos elementos químicos identificados nos pontos de 1 a 5 da micrografia das esferas de quitosana com ferro

	C	O	Si	P	Cl	Fe	Ca
Ponto 1	43,3 +/- 2,2	46,4 +/- 1,4	-	-	1,8 +/- 0,08	8,4 +/- 0,2	-
Ponto 2	-	61,8 +/- 0,6	0,8 +/- 0,06	0,2 +/- 0,06	-	36,5 +/- 0,3	0,5 +/- 0,1
Ponto 3	42,3 +/- 1,1	41,3 +/- 1,2	-	-	2,3 +/- 0,09	13,9 +/- 0,3	-
Ponto 4	-	62,6 +/- 0,5	0,6 +/- 0,08	0,3 +/- 0,04	-	35,8 +/- 0,3	0,4 +/- 0,1
Ponto 5	34,4 +/- 0,8	55,3 +/- 0,9	-	-	1,8 +/- 0,1	8,4 +/- 0,2	-

Para a quitosana, foram encontrados os seguintes elementos em sua composição: oxigênio, carbono, silício, fósforo, cloro, ferro e cálcio. A presença de cálcio pode ser explicada como decorrência do carbonato de cálcio existente no

exoesqueleto dos crustáceos. Já o cloro, provavelmente, como resíduos do próprio processo de obtenção da quitosana a partir da quitina, que utiliza hidróxido de sódio, ácido clorídrico e hipoclorito de sódio e também pelo processo de sorção, assim como o ferro (Queiroz e Craveiro, 1998). Os demais elementos (Si e P) foram encontrados em pequenas proporções e podem ter sido extraídos do meio de onde os crustáceos foram retirados (areia e água salgada).

Pela inspeção da Figura 59 e análise das Tabelas 9 e 10, nota-se que o ferro está distribuído em todas as regiões da esfera, embora, nos pontos 2, 3 e 4 uma maior porcentagem tenha sido observada. Este resultado não é surpreendente, já que foram observados aglomerados na imagem microscópica das esferas de quitosana com ferro. A distribuição do ferro pode ser melhor observada através do mapeamento químico realizado (Figura 60).

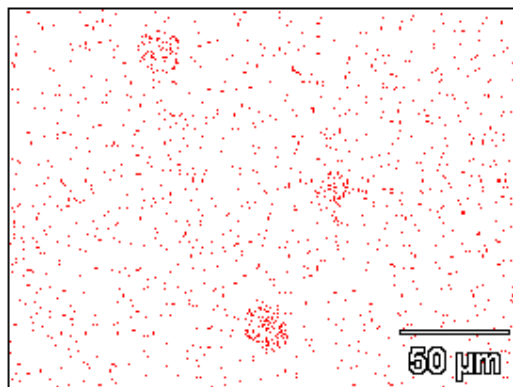


Figura 60. Mapeamento químico para o ferro na esfera de quitosana/ferro.

A imagem da Figura 60 sugere que o ferro está distribuído por toda a superfície da esfera, mas não homogeneamente, o que pode ter sido uma consequência da presença das ligações cruzadas na matriz de quitosana, limitando a permeabilidade e posterior deposição do ferro.

5.2.4.6. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA (EPR)

De maneira análoga à utilizada para a matriz de alginato, o processo de adsorção dos íons ferrosos nas esferas de quitosana não foi realizado em atmosfera inerte. Com isso, igualmente, seria de se esperar que ocorresse a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} . Para elucidar este fato, o material foi avaliado por EPR.

O espectro obtido para a quitosana foi muito similar ao determinado quando da avaliação do alginato, tendo sido obtidos os mesmos valores de g, indicando a presença de íons férrico no material (Figura 61).

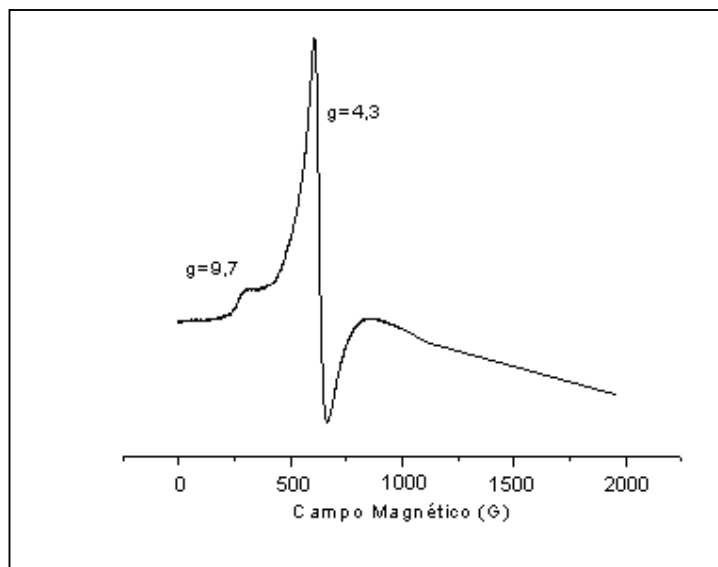


Figura 61. EPR das esferas de quitosana/ferro em nitrogênio líquido.

O espectro mostra linhas típicas definidas por: um pico predominante em $g=4,3$ e um pequeno sinal em $g=9,7$. A atribuição convencional indica que em $g>4$ são íons férrico isolados. O assinalamento em $g=4,3$ é atribuído aos íons isolados de Fe^{3+} ligados à rede do polímero. (Finotelli et al., 2004).

A presença de Fe^{3+} foi investigada por espectroscopia Mossbauer, cujos resultados serão abordados a seguir.

5.2.4.7. ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

A espectroscopia Mossbauer foi realizada com a finalidade de um melhor entendimento sobre a estrutura da quitosana/ferro da interação metal/polímero.

Em 1998, Gamblin e colaboradores investigaram a estrutura da quitosana complexada com ferro e utilizaram a espectroscopia Mossbauer para elucidar a estrutura química e os sítios de ligação do ferro na molécula de quitosana. Os resultados mostraram que ambos os grupamentos da quitosana, amino ($-\text{NH}_2$) e hidroxila ($-\text{OH}$) complexam íons Fe^{3+} e que mais de uma cadeia do polímero estão envolvidas na formação desses complexos (Gamblin *et al.*, 1998).

A Figura 62 representa o espectro Mossbauer para a quitosana/Fe.

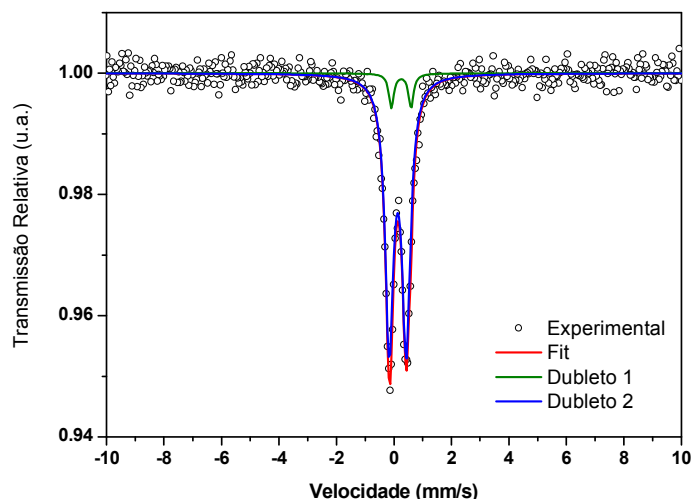


Figura 62. Espectro Mossbauer para a quitosana/Fe obtido a 298 K.

Os Parâmetros Mossbauer de ferro obtidos a 298 K para a amostra de quitosana/ferro foram: δ (deslocamento isomérico)= 0,35 mm/s; Δ (desdobramento quadrupolar) = 0,59 mm/s; A (área relativa subespectral)= 93 % e Γ (largura de linha a meia altura) = 0,35 mm/s. O deslocamento isomérico de 0,35 mm/s é típico de complexo férrico alto spin. O dubleto com desdobramento quadrupolar de 0,59 mm/s indica a existência de distorção na estrutura do complexo octaédrico produzido pela presença de ligantes de diferente natureza. O ferro trivalente “enxerga” duas vizinhanças químicas e estruturais diferentes de acordo com os dois dubletos. Este espectro sugere ao menos quatro ligantes e no máximo seis coordenações para o complexo com o nitrogênio e o oxigênio. O fato de o espectro apresentar linhas de largura fina 0,35 mm/s, indica um ambiente de coordenação mais simétrico e sugere pequenas distorções. Os resultados estão de acordo com valores encontrados na literatura para este tipo de material (Bhatia e Ravi, 2003; Knight et al.; 1996).

Segundo trabalho de Nieto e colaboradores, 1992, a preparação do complexo de quitosana/Fe resultou em um material com os valores de δ e ΔE_Q de 0,32 e 0,54 mm/s, respectivamente e segundo os autores, estes resultados estavam associados ao átomo de ferro coordenado a dois resíduos de glicosamina com a quinta e sexta coordenação contendo cloreto e água (Nieto et al., 1992).

De acordo com os resultados obtidos, uma proposta da estrutura do complexo quitosana/ferro está representada na Figura 63, na qual X pode representar moléculas

de H_2O ou íons Cl^- . Para esta proposta de representação esquemática não está definida a estereoquímica da molécula.

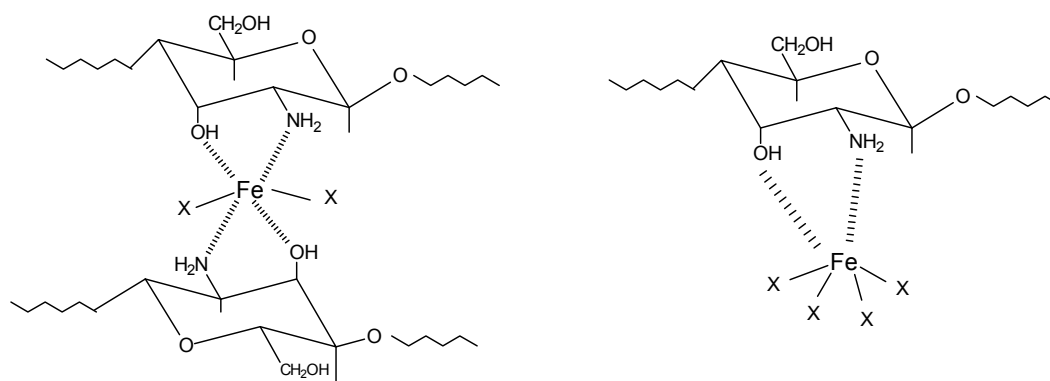


Figura 63. Propostas de estruturas para o complexo quitosana /ferro, onde X pode representar moléculas de H_2O ou íons Cl^- .

5.2.4.8. ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Na Figura 64 estão representados os difratogramas da quitosana antes e depois da reticulação com glutaraldeído. Conforme descrito na literatura (Senel e McClure, 2004; Kurita, 2001; Madihally e Matthew, 1999; Tomihata e Ikada, 1997) e ilustrado na Figura 64 A, a quitosana é, reconhecidamente um polímero semicristalino. No caso da quitosana sem reticulação, foi observado um pico bem definido em 2θ igual a 20° e um outro pico menos definido em 2θ igual a $10,6^\circ$, valores estes que corroboram com os obtidos por Xu e colaboradores (2005). Vale a pena ressaltar que a quitosana normalmente apresenta características de polimorfismo, sem registros de padrões absolutos de cristalinidade, conforme relatos da literatura. As diferenças observadas especificamente relativas aos padrões de cristalinidade podem ser atribuídas à procedência do material, que é de origem natural, à massa molar, à capacidade de absorção de água pelo polímero e ao grau de desacetilação do polímero precursor, a quitina. As medidas de Raios-X mostraram que a quitosana sem reticulação apresentou maior cristalinidade do que a reticulada. Os difratogramas das esferas reticuladas com glutaraldeído sem e com a inserção do ferro foram muito similares (Figura 64 B e C), indicando que a inserção do ferro não está influenciando nos graus de ordenação da quitosana já previamente modificada com o glutaraldeído, mantendo o padrão amorfo. A diminuição da intensidade do pico, bem como o

alargamento deste, no difratograma B indica que a estrutura cristalina do quitosana está sendo destruída, pelo menos parcialmente, depois do processo de reticulação. Este comportamento é similar ao observado por Monteiro e Airoidi (1999) e também por Cestari e colaboradores (2004).

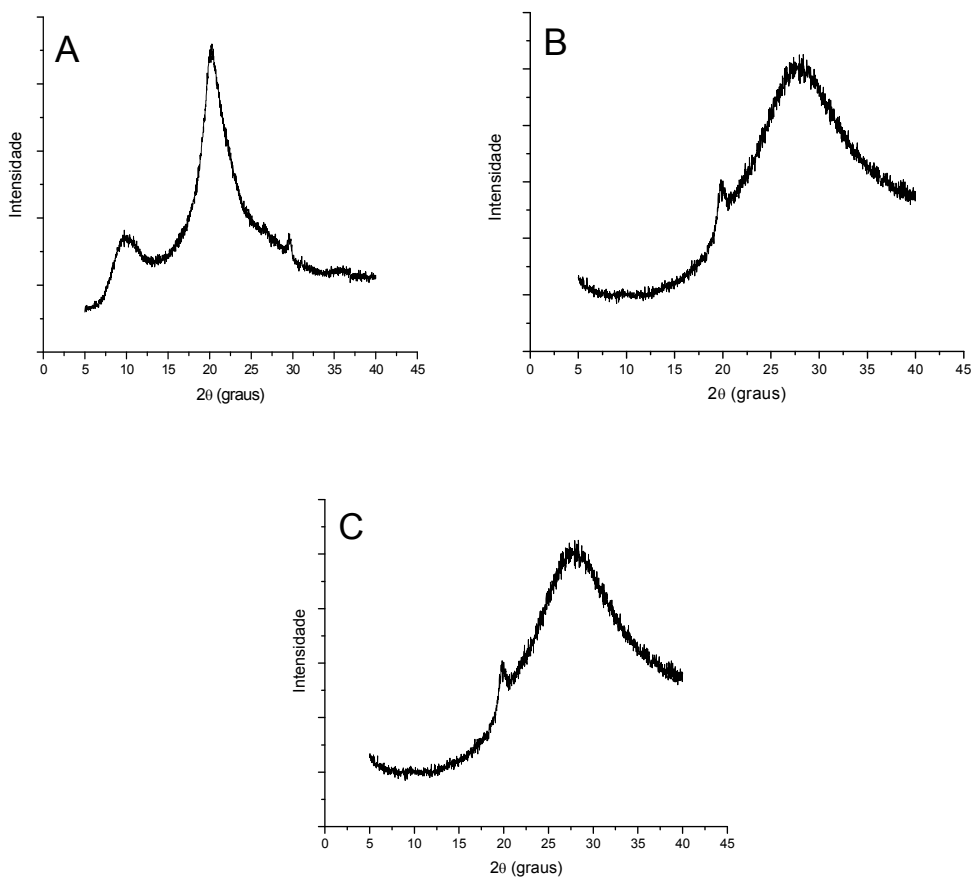


Figura 64. Difratogramas de Raios-X da quitosana linear (A) e das esferas reticuladas com glutaraldeído (B) e das esferas reticuladas com glutaraldeído e ferro.

5.2.4.9. ANÁLISE TÉRMICA

Assim como para a matriz de alginato, a análise térmica foi realizada através da análise termogravimétrica e da análise por calorimetria exploratória diferencial, as quais serão abordadas a seguir.

5.2.4.9.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As Figuras 65, 66 e 67 mostram os resultados obtidos a partir das análises termogravimétricas para as esferas de quitosana pura, reticulada antes e depois da inserção do ferro, respectivamente.

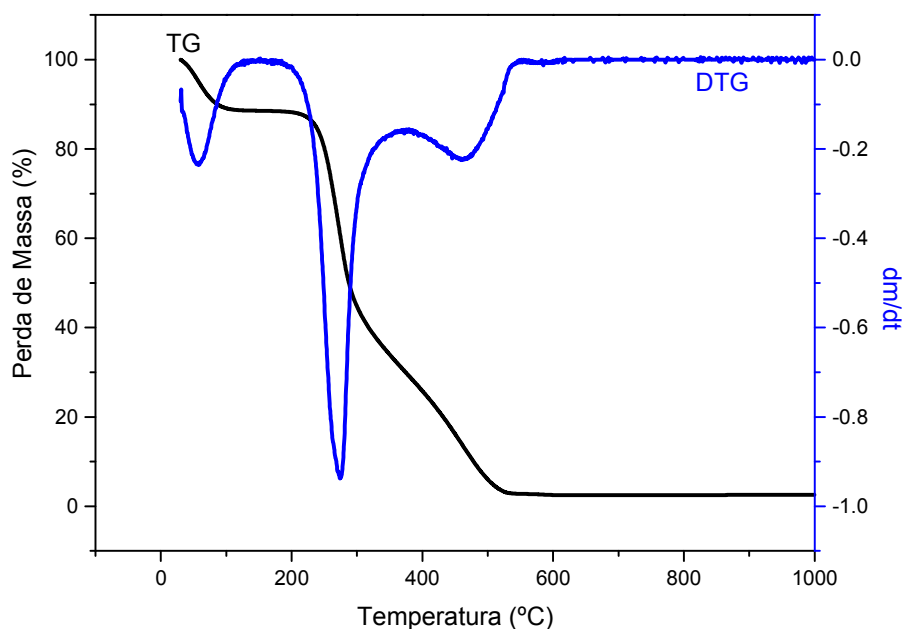


Figura 65. Termograma obtido para a amostra de quitosana pura, sem reticulação. Aquecimento realizado desde a temperatura ambiente até 1000 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min. em atmosfera oxidante.

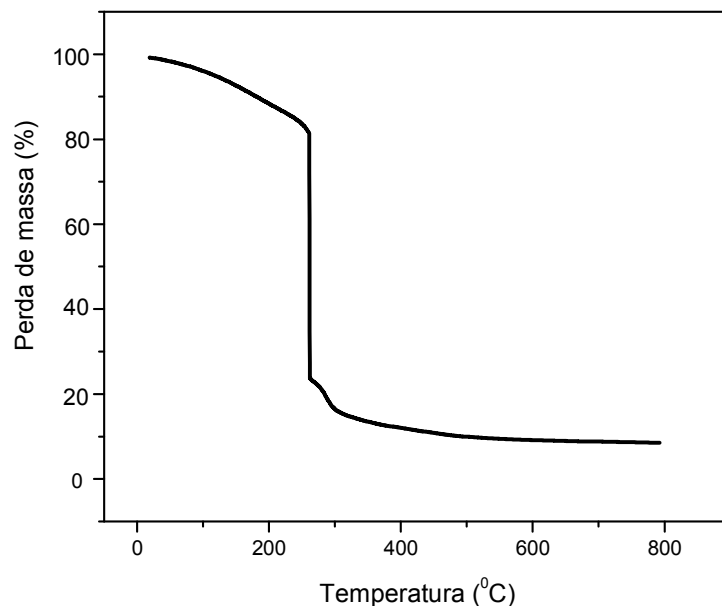


Figura 66. Termograma obtido para a amostra de quitosana após reticulação com glutaraldeído e antes da inserção do ferro. Aquecimento realizado desde a temperatura ambiente até 1000 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min. em atmosfera oxidante.

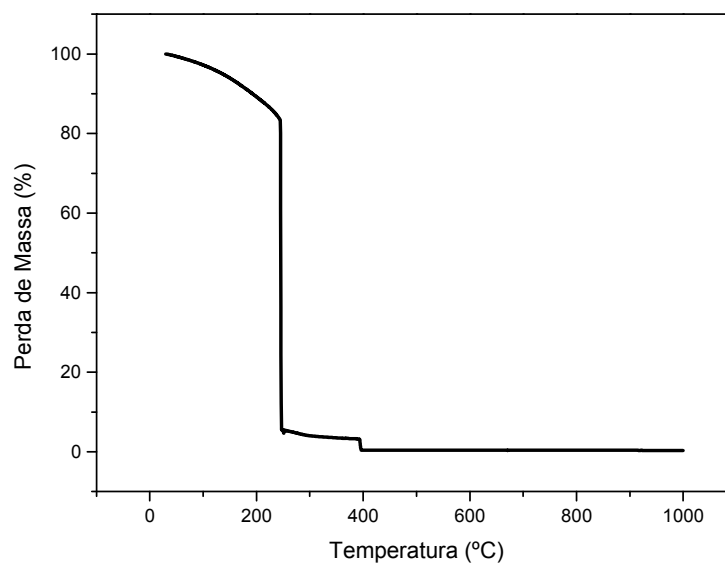


Figura 67. Termograma obtido para a amostra de quitosana após reticulação com glutaraldeído e após a inserção do ferro. Aquecimento realizado desde a temperatura ambiente até 1000 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min. em atmosfera oxidante.

O perfil mostrado na Figura 65 (termograma da quitosana pura) revela que o polímero sofre decomposição em três estágios de temperatura: o primeiro, compreendido entre 30 e 140 °C, está relacionado à perda de água por desidratação; o segundo, entre 150 e 350 °C, a decomposição pode estar relacionada à despolimerização do material ou à desacetilação dos grupos acetamido, ainda provenientes da quitina precursora. E o terceiro estágio, para temperaturas superiores a 350 °C, pode ser atribuído à degradação de resíduos finais de matéria orgânica do biopolímero.

O termograma da quitosana reticulada (Figura 66) revelou, igualmente, três faixas de perda de massa, diferenciando-se apenas no detalhamento que a quitosana reticulada mostrou menor estabilidade, considerando que maior massa foi perdida na segunda faixa, em temperatura mais baixa, de até 230 °C. A reticulação promovida pela reação com o glutaraldeído deveria, em um primeiro momento, promover uma estabilidade térmica adicional à quitosana. Este fato, porém, não foi observado, quando da inspeção dos dados revelados pelos termogramas da (Figura 66), já que a quitosana reticulada se mostrou menos estável, degradando quase totalmente até 230 °C. Este comportamento pode ser justificado devido à fragilidade das ligações imina ($\text{HC}=\text{NH}-$) formadas após a reticulação. Ligações múltiplas, sejam elas compartilhadas entre carbonos ou entre nitrogênio e carbono, como é o presente caso, são ligações termolábeis, principalmente se o efeito da temperatura está somado ao efeito da atmosfera oxidante. Por outro lado, a avaliação térmica dos materiais obtidos após a inserção dos íons ferro na estrutura do polímero (Figuras 67) não alterou o perfil térmico da quitosana reticulada, indicando que as interações do íon não alteraram, nem favorável nem tampouco desfavoravelmente, o comportamento sob efeito da temperatura da quitosana reticulada.

5.2.4.9.2. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As curvas que revelam o perfil, segundo um procedimento de análise térmica diferencial, as quais foram obtidas por DSC dos polímeros de base quitosana são mostradas na Figura 68. Experimentalmente, para a quitosana pura, reticulada e reticulada com posterior sorção do ferro, o procedimento experimental foi conduzido em duas etapas: aquecimento da temperatura ambiente até 170 °C, isoterma de 5 minutos, resfriamento até - 20°C e novo aquecimento até 450 °C. No primeiro aquecimento, a curva de DSC mostra uma alteração endotérmica na linha base a partir da temperatura ambiente com a formação de um pico de base alargada, centrado em 102 °C, que pode ser atribuído à perda de água do polímero. No segundo

aquecimento, pode ser observada uma suave descontinuidade da linha-base, cuja inflexão está centrada em 52,4 °C, valor que pode ser atribuído à temperatura de transição vítrea (T_g) da quitosana, sendo esta transição é de difícil visualização e, dependendo das características deste polímero-base, este valor pode variar significativamente.

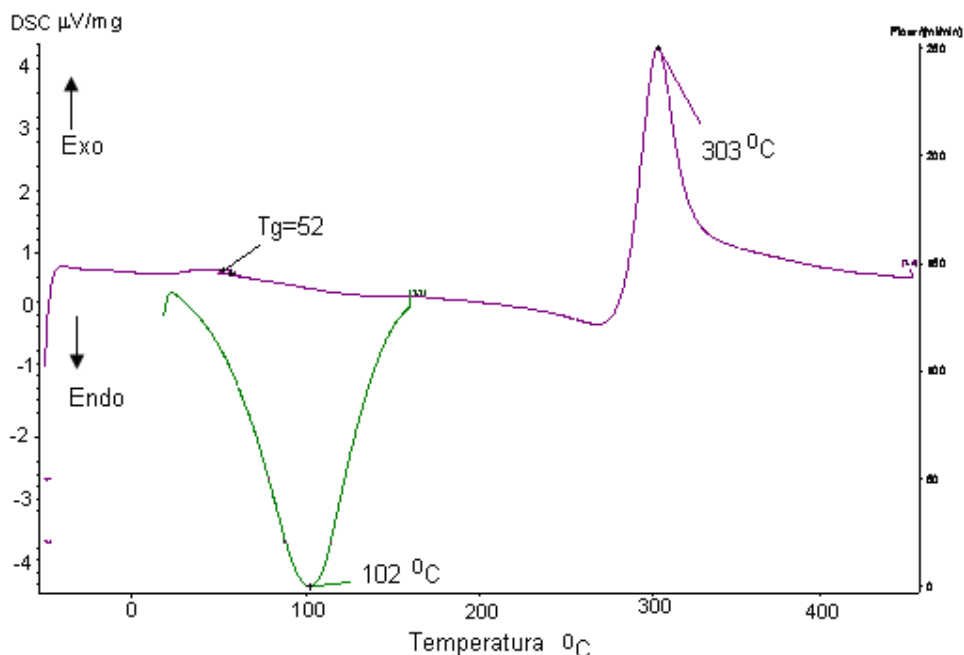


Figura 68. Análise de calorimetria exploratória diferencial para a amostra de quitosana pura.

Com o prosseguimento do aquecimento, um deslocamento da linha base no sentido exotérmico emerge (pico centrado em 303 °C), sugerindo que outros eventos térmicos podem estar acontecendo, talvez, até, de perfis mais complexos. Aparentemente, este pico pode estar relacionado à decomposição do polímero, mas existem relatos na literatura que explicitam este evento como estando relacionado à capacidade deste biopolímero em reter partículas de água remanescentes (Torres, 2005).

A análise por DSC da quitosana reticulada com glutaraldeído (Figura 69) foi realizada segundo um procedimento experimental similar e foi observado um pico endotérmico, centrado a 124 °C, referente à desidratação; uma transição de 2ª ordem, correspondente à temperatura de transição vítrea em torno de 44,3°C e um evento

exotérmico em 281 °C. O deslocamento da Tg para um valor mais baixo (de 52 para 44°C) pode significar que a reticulação promovida pela reação com o glutaraldeído não está limitando a mobilidade das cadeias da fase amorfa, ao contrário. A adição do glutaraldeído pode estar afastando as cadeias da quitosana linear, fragilizando, até certo ponto, as interações intermacromoleculares, promovendo um grau de liberdade suficiente para deslocar o valor da Tg para um valor mais baixo.

De maneira similar à mencionada quando da apresentação e discussão dos resultados de análise termogravimétrica, o pico exotérmico observado em 281 °C, atribuído à decomposição da quitosana modificada, está localizado num valor inferior ao da quitosana pura. Este deslocamento de 303 (valor obtido para a quitosana pura) para 281 °C (para a quitosana reticulada) também pode ser atribuída à maior fragilidade térmica da ligação imina formada, após a reação de modificação.

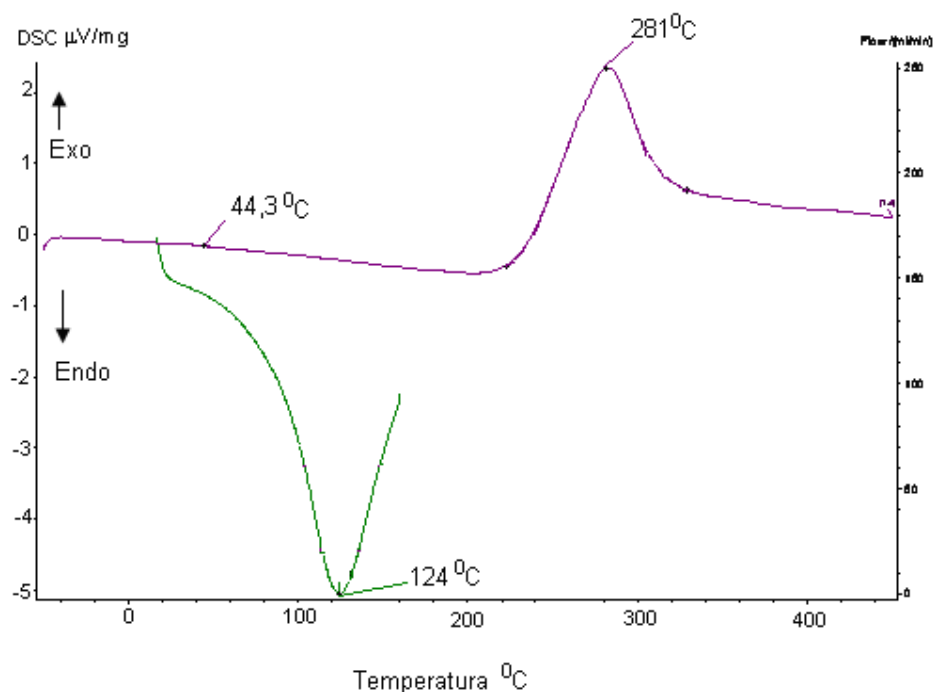


Figura 69. Análise de calorimetria exploratória diferencial para a amostra de quitosana reticulada com glutaraldeído antes da inserção do ferro.

A avaliação do polímero reticulado após a sorção do ferro (Figura 70) mostrou um perfil diferenciado: uma perda de água revelada por um pico endotérmico centrado em 114 °C, um deslocamento endotérmico da linha base (entre 120 até 220 °C) e um pico exotérmico bastante complexo, significativo da decomposição, centrado em

247°C. O deslocamento endotérmico bastante alargado pode estar correlacionado, ainda à perda de água residual e de difícil remoção, após a inclusão do ferro. O pico exotérmico centrado em 247 °C está localizado em valor inferior ao observado para a quitosana pura e para a reticulada, significando que a inclusão do ferro atribuiu, à quitosana, outros processos mais complexos de decomposição térmica, verificado quando o material sofreu aquecimento sob efeito de atmosfera inerte.

Para este procedimento, a Tg não foi observada nas condições experimentais utilizadas, o que pode significar que outro tratamento térmico deve ser conduzido para avaliação e determinação da Tg do material.

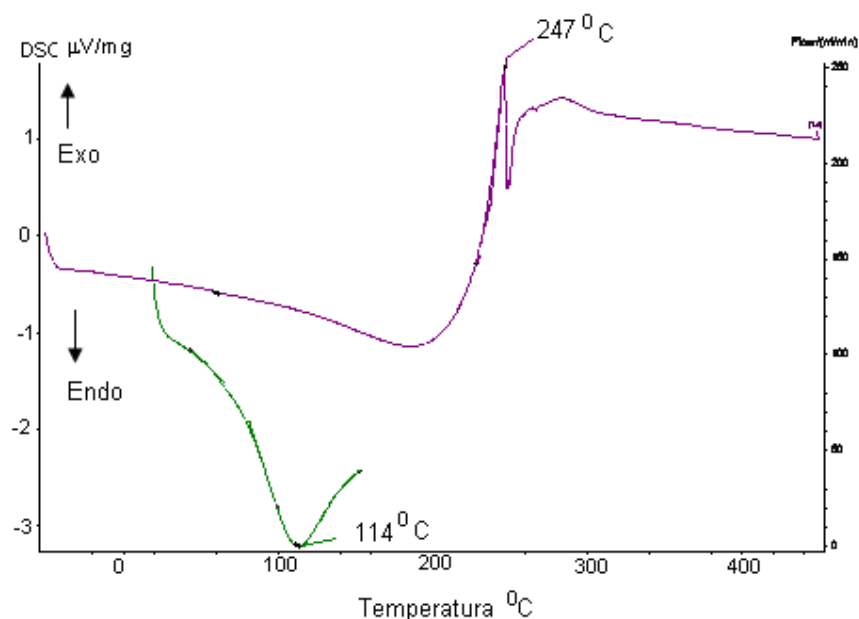


Figura 70. Análise de calorimetria exploratória diferencial para a amostra de quitosana reticulada com glutaraldeído após a inserção do ferro.

5.2.5. APLICAÇÃO DA MATRIZ QUITOSANA COM FERRO NOS PROCESSOS FOTOQUÍMICOS

Antes da aplicação da matriz quitosana com ferro ser aplicada aos processos fotoquímicos, foi realizada a otimização das variáveis pH, massa de esferas de quitosana com ferro e concentração de peróxido de hidrogênio, por meio de um planejamento fatorial, conforme descrito a seguir.

5.2.5.1. ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO DE VARIÁVEIS POR PLANEJAMENTO FATORIAL PARA A APLICAÇÃO DOS PROCESSOS FOTOQUÍMICOS

A otimização das variáveis foi realizada através do planejamento fatorial 2^3 , empregando uma solução aquosa do corante azul Qr-19 (50 mg L^{-1}), de maneira similar à que foi realizada para a matriz de alginato. A Tabela 11 mostra os resultados obtidos, sendo que o experimento 9 referente ao ponto central foi realizado em triplicata, com desvio padrão de 3%. Neste caso, a resposta foi a porcentagem de descoloração do corante Azul Qr-19 (50 mg L^{-1}) em 15 minutos de tratamento pelo processo foto-Fenton utilizando luz artificial.

Tabela 11. Planejamento fatorial 2^3 (com ponto central em triplicata) utilizado para verificar o efeito do pH; da quantidade de esferas de quitosana com ferro e da concentração de peróxido de hidrogênio na degradação do corante Azul Qr-19 (50 mg L^{-1}) pelo processo foto-Fenton utilizando luz artificial (Volume: 250 mL; Tempo de reação: 15 min). Resposta: % de descoloração.

Variáveis	Nível (-)	Nível (•)	Nível (+)	
pH	3	4	5	
Massa (g)	0,5	0,75	1,0	
C _{H2O2} mg L ⁻¹	25	50	100	
Experimento	Variáveis			%
	pH	massa	C _{H2O2}	Descoloração
1	-	-	-	5
2	-	-	+	12
3	-	+	-	8
4	-	+	+	30
5	+	-	-	6
6	+	-	+	17
7	+	+	-	11
8	+	+	+	32
9	•	•	•	25+/-3

Os resultados, expressos na forma de representação geométrica, estão apresentados na Figura 71.

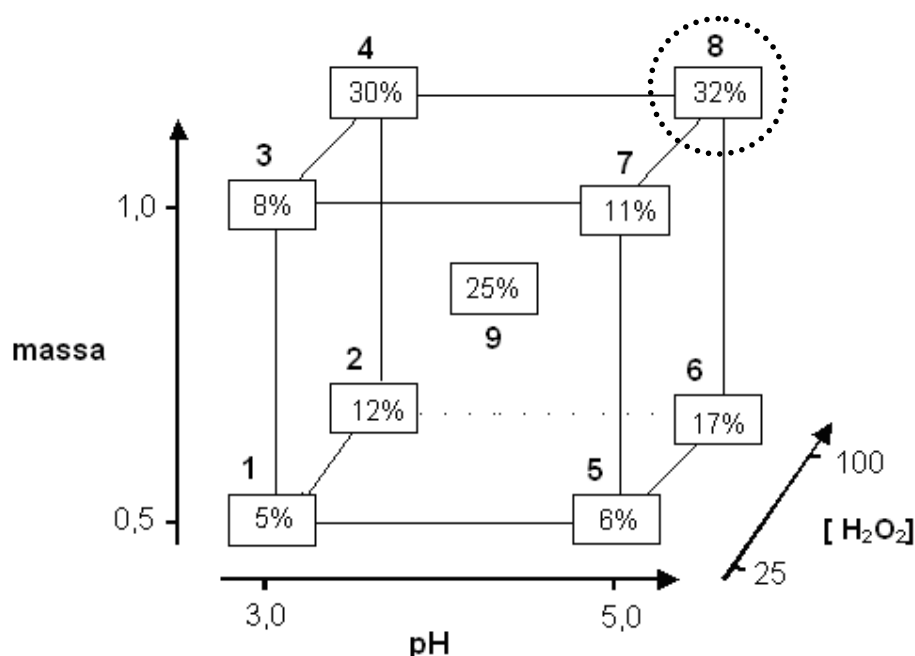


Figura 71. Representação geométrica do planejamento fatorial 2^3 empregado para a matriz quitosana com ferro, seguindo as condições experimentais expressas na Tabela 11.

Efeitos principais: pH:2,75+/-3; massa:10,25+/-3; [H₂O₂]:15,25+/-3

Efeitos de interação: C_{H2O2} x massa: 6,25 +/- 3; pH x massa: -0,25 +/- 3; C_{H2O2} x pH: 0,75 +/- 3; pH x massa x C_{H2O2}: -1,25 +/- 3

Os resultados mostram que apenas os efeitos principais massa de esferas e concentração de peróxido de hidrogênio apresentam uma influência significativa na resposta. No entanto, o efeito pH e os efeitos de interação se apresentaram negligenciáveis, em função dos seus valores numéricos serem inferiores ao do desvio calculado a partir do ensaio em triplicata (3%).

Uma vez que a melhor resposta foi a obtida com os valores máximos estipulados de pH; massa de esferas de quitosana com ferro e de concentração de peróxido de hidrogênio, um novo planejamento fatorial foi realizado incrementando ainda mais os valores das variáveis, com o objetivo de verificar se as respostas (% de

descoloração) também mostrariam a mesma tendência de aumentar. Os valores estudados foram: pH 5 e 7; massa de esferas 1,0 e 1,5g e concentração de H_2O_2 100 e 150 mg L^{-1} . Os resultados estão expressos na forma de representação geométrica (Figura 72).

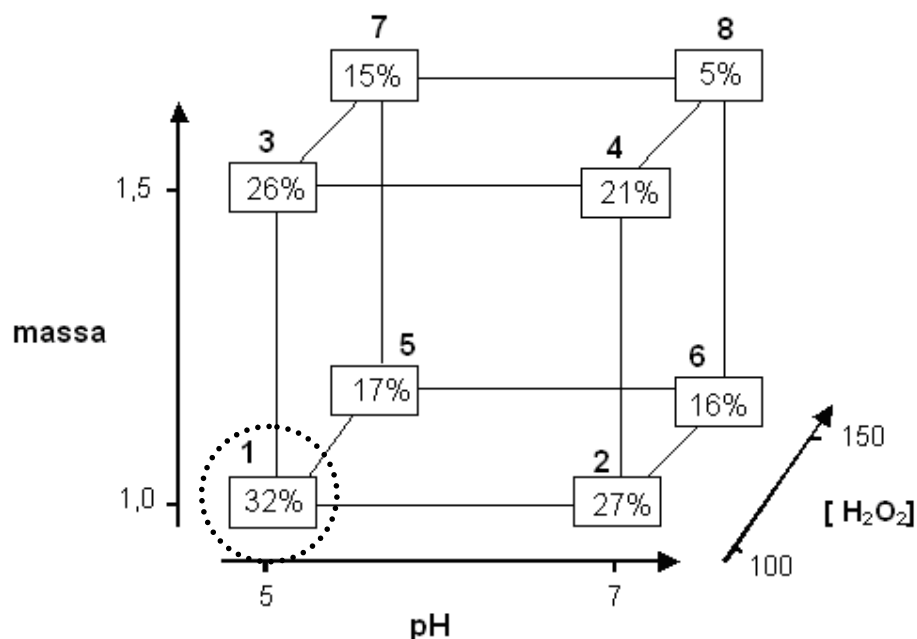


Figura 72. Representação geométrica do segundo planejamento fatorial 2^3 empregado para a matriz quitosana com ferro.

Os resultados da Figura 72 mostram que aumentando o pH de 5 para 7 e mantendo a concentração de peróxido de hidrogênio em 100 mg L^{-1} e a massa de esferas de quitosana ferro em 1g, uma redução pouco significativa na descoloração do corante em estudo foi observada. Este comportamento pode ser observado também nos experimentos 3 e 4 (numerados na Figura 72). Por outro lado, nos experimentos 5, 6, 7 e 8, os quais apresentam maiores valores na concentração de peróxido de hidrogênio, a redução na descoloração passou a ser mais significativa. Uma explicação para este comportamento pode ser atribuída ao fato de que, quando o peróxido de hidrogênio está em excesso, ele pode também atuar como seqüestrador de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$), o qual apresenta um menor potencial de redução ($E^\circ = 1,42 \text{ V}$) do que o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), prejudicando, portanto, o processo de degradação.

O efeito prejudicial do excesso de H_2O_2 na degradação de compostos orgânicos também foi observado na degradação de herbicidas e efluentes, o que demanda uma atenção especial para a utilização da concentração adequada (Nogueira *et al.*, 2007). Assim, levando em consideração os resultados do segundo planejamento fatorial para a matriz de quitosana com ferro, as condições selecionadas para os seguintes estudos de degradação foram: massa de esferas: 1g; pH=5 e concentração de H_2O_2 : 100 mg L^{-1} (condições correspondentes às descritas no experimento 8, da Tabela 11).

Uma vez estabelecidas as condições ideais de reação, foram realizados estudos de degradação de corantes isolados envolvendo os processos Fenton e Foto-Fenton utilizando, para este último, fontes de radiação artificial e solar.

5.2.5.2. ESTUDO DO PROCESSO FENTON UTILIZANDO A MATRIZ QUITOSANA COM FERRO

Inicialmente foi estudado o processo Fenton, aplicado para o corante Azul Qr-19 nas condições otimizadas descritas anteriormente, quando da discussão do planejamento fatorial.

Para a matriz de quitosana os resultados indicaram que o processo Fenton, de maneira similar ao observado para a matriz de alginato não se mostrou eficiente, com ausência de mineralização e redução da cor de apenas 40% em 180 minutos (Figura 73). Estes resultados indicam que, nestas condições, o processo não pode ser empregado.

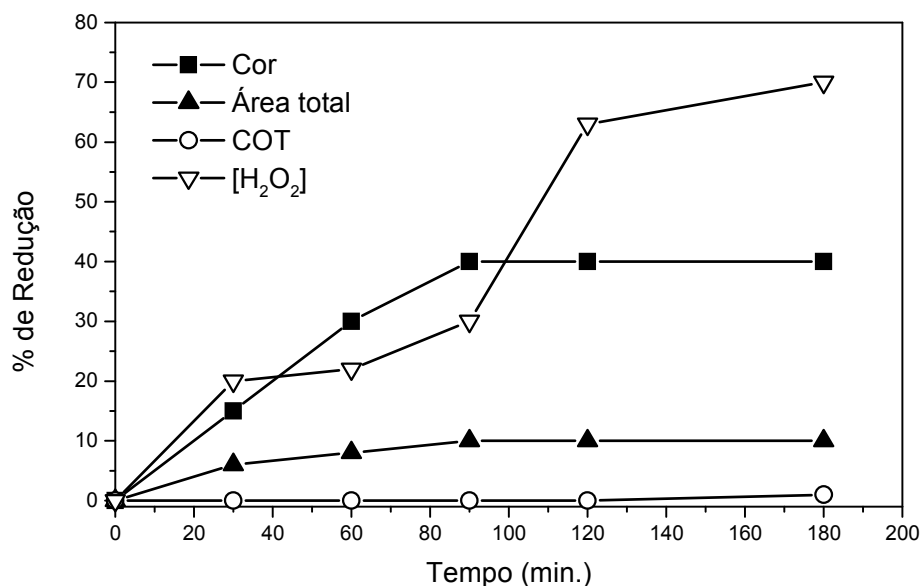


Figura 73. Acompanhamento espectrofotométrico UV-Vis de degradação do corante Azul Qr-19 50 mgL⁻¹ pelo processo Fenton utilizando esferas de quitosana/ferro.

Conforme já descrito anteriormente, a eficiência na degradação de poluentes orgânicos pode ser significativamente melhorada quando são associadas ao processo Fenton, fontes de radiação artificial ou solar. Desta forma, estes dois sistemas de radiação foram empregados, sendo os mesmos descritos a seguir.

5.2.5.3. ESTUDO DO PROCESSO FOTO-FENTON UTILIZANDO LUZ ARTIFICIAL COM A MATRIZ QUITOSANA/FERRO

É importante salientar que, para os processos foto-Fenton utilizando luz artificial, foi utilizado um bulbo de vidro para proteger a lâmpada inserida na solução.

Para o caso das esferas de quitosana/ferro, o tempo de tratamento foi um pouco maior quando comparado ao tempo de tratamento empregando a matriz de alginato, como pode ser observado nas Figuras 74 e 75.

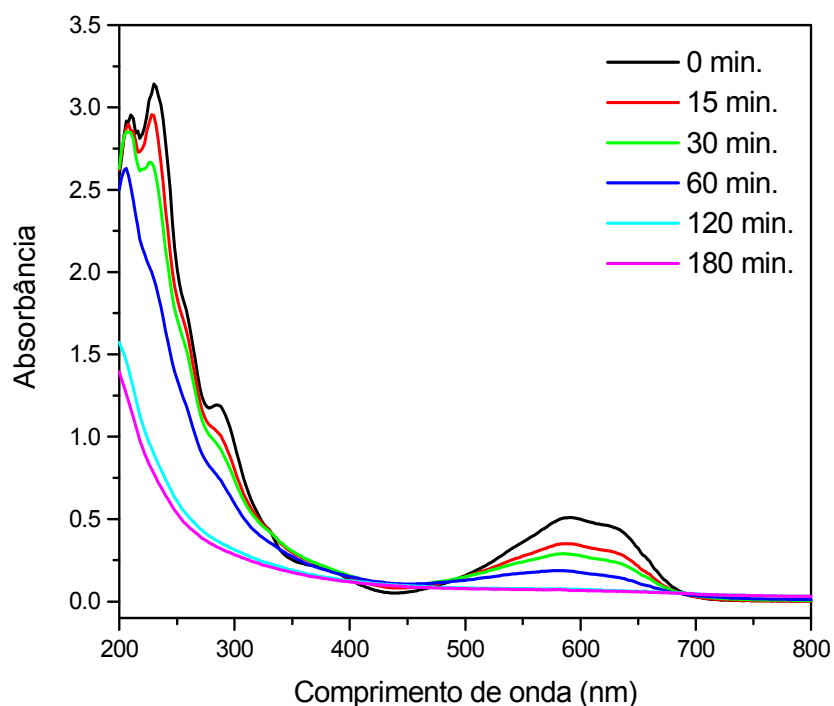


Figura 74. Acompanhamento espectrofotométrico UV-Vis de degradação do corante Azul Qr-19 50 mg L⁻¹ pelo processo foto-Fenton artificial utilizando esferas de quitosana com ferro. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=5 e concentração de H₂O₂: 100 mg L⁻¹

Após 120 minutos de tratamento, houve a redução praticamente completa da banda em 592 nm (correspondente ao grupo cromóforo do corante), com redução significativa da banda situada entre 200 e 300 nm, (correspondente a espécies aromáticas; aldeídos; ácidos carboxílicos, entre outras espécies de baixa massa molar) no entanto esta redução foi menos intensa do que a observada para a matriz de alginato de ferro. O tratamento foi prolongado até 180 minutos na tentativa de se obter uma maior redução espectral, porém a banda ficou similar à obtida em 120 minutos.

A Figura 75 mostra que, em 180 minutos, a redução da cor foi de 90%, com redução da área espectral de 60% e redução do teor de COT de aproximadamente 80%. Para este sistema, o peróxido foi 90% consumido em 60 minutos, necessitando de uma nova adição neste tempo.

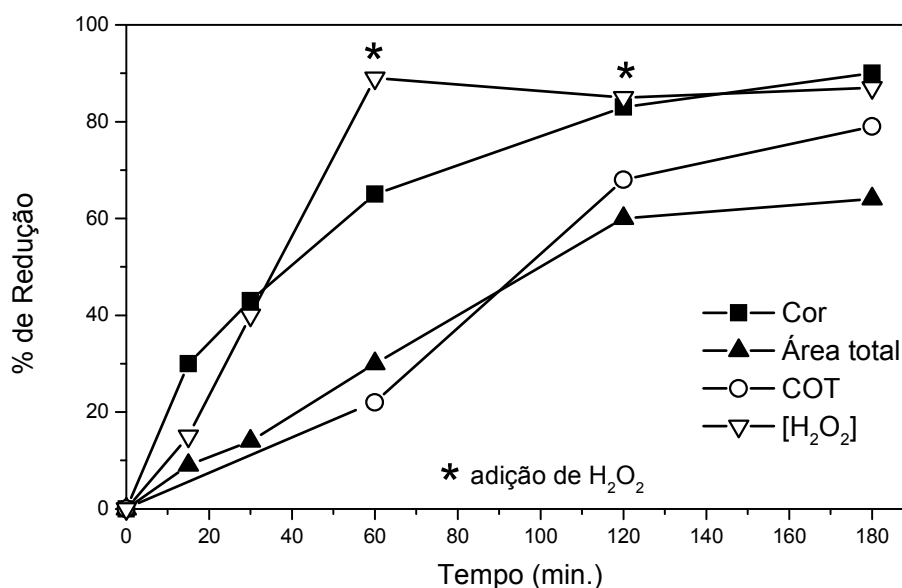


Figura 75. Acompanhamento da redução da cor; da área espectral total; do carbono orgânico total e da concentração de peróxido de hidrogênio pelo processo foto-Fenton com luz artificial utilizando esferas de quitosana com ferro para a degradação do corante Azul Qr-19 (50 mg L^{-1}). Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=5 e concentração de H_2O_2 : 100 mg L^{-1} .

Como já descrito anteriormente, para a matriz de alginato, a fotólise e o processo luz peróxido são processos que podem ocorrer concomitantemente ao processo foto-Fenton para a degradação do corante. Para estes processos paralelos, no entanto, foi observado que os mesmos contribuíram com, no máximo 10% na descoloração e a contribuição na redução da área espectral foi ainda menor. O que poderia estar contribuindo de maneira mais significativa com a redução da cor, do corante, no caso da matriz de quitosana, seria o processo de sorção do corante pelas esferas, uma vez que existem vários relatos na literatura utilizando esta matriz como material sorvente (Chatterjee *et al.*, 2007; Cestari, *et al.*, 2004; Wong, *et al.*, 2004; Chiou e Li, 2003). Deste modo, o estudo de sorção do corante Azul Qr-19 nas esferas de quitosana com ferro foi realizado e foi possível verificar que a sorção promove apenas aproximadamente 10% de descoloração do corante em estudo após 180 minutos (Figura 76). Este fato promoveu uma coloração azulada na superfície das esferas. Este resultado parece contraditório, uma vez que uma das grandes aplicações da quitosana é na remoção de corantes de efluentes pelo processo de sorção. No entanto, autores relatam que este processo é eficiente, mas pode demorar mais de 20

horas para ocorrer, sendo que estes resultados são, ainda, dependentes da natureza do corante utilizado (Neto *et al.*, 2005; Gottieb *et al.*, 2003).

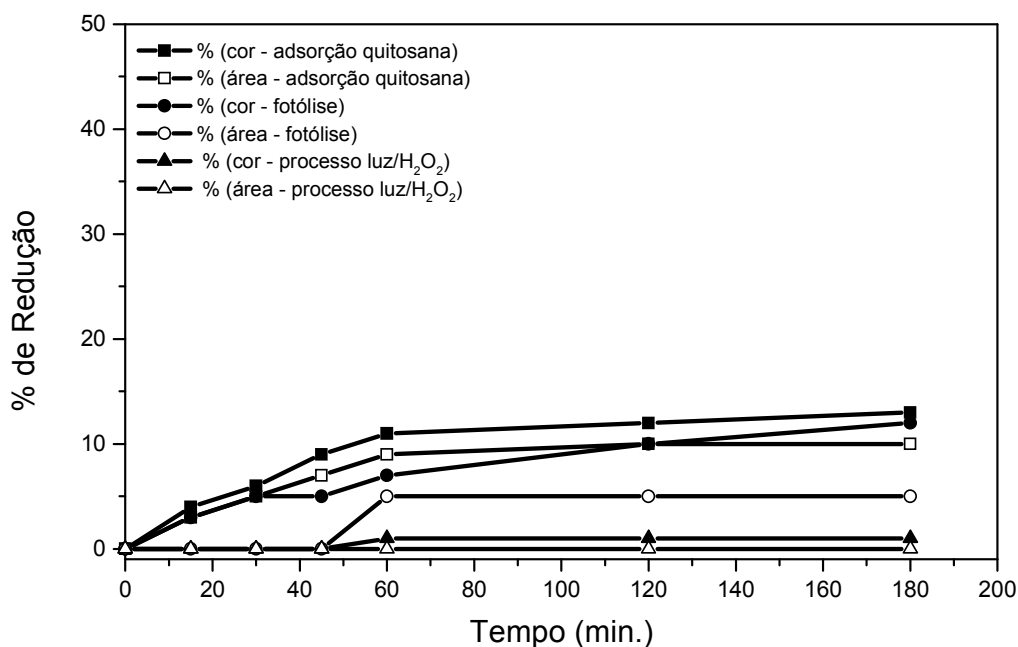


Figura 76. Modificação da cor e da área espectral integrada de soluções aquosas de corante Azul Qr-19 (50 mg L^{-1}) em função de processos de adsorção com a matriz quitosana, fotólise e sistema UV/H₂O₂.

Considerando a eficiência do processo foto-Fenton com luz artificial quando da aplicação deste para a degradação do corante isolado (Azul Qr-19), o processo foi aplicado à uma mistura de corantes reativos: azul, preto, laranja e amarelo, cujas estruturas estão apresentadas na parte experimental deste trabalho. Os resultados estão expressos na Figura 77.

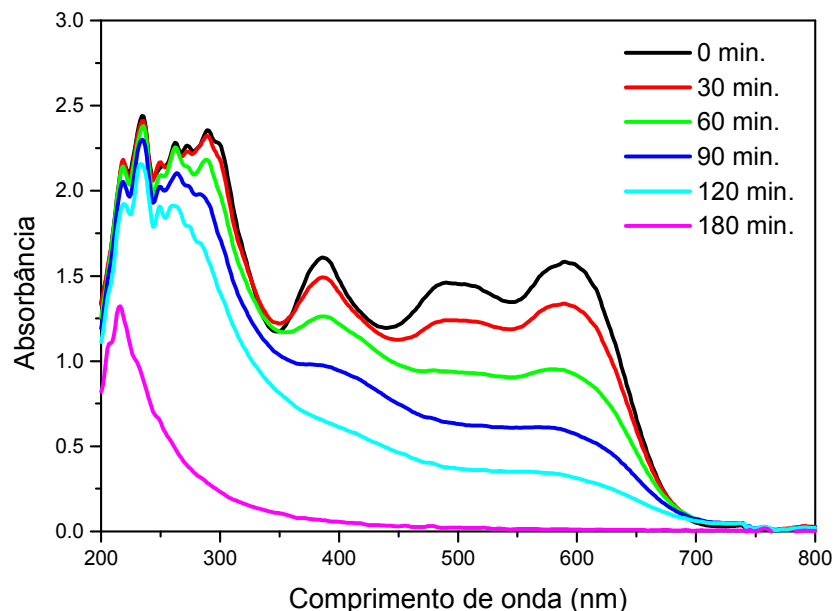


Figura 77. Acompanhamento espectrofotométrico por UV-Vis da degradação da mistura de corantes pelo processo foto-Fenton artificial utilizando ferro imobilizado nas esferas de quitosana. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=5 e concentração de H_2O_2 : 100 mg L^{-1} .

A Figura 77 revela que, pelo acompanhamento, espectrofotométrico pode ser observada uma redução praticamente completa das bandas situadas acima de 350 nm, o que indica a descoloração quase total da mistura, em 180 minutos. Pode-se observar, também, uma significativa redução da banda situada entre 200-350 nm, sugerindo a mineralização das substâncias. Este comportamento foi melhor interpretado considerando as outras respostas (redução da área total, redução do COT e redução do H_2O_2), as quais estão mostradas na Figura 78. A redução do teor de COT foi de aproximadamente 85% em 180 minutos, e a redução correspondente da área espectral foi de 90%. Foram realizadas duas adições de peróxido de hidrogênio no decorrer do processo, uma a cada 60 minutos, tendo sido 90% consumido ao final (Figura 78). É importante salientar que a exemplo do que ocorreu com a matriz de alginato, o sistema utilizando quitosana/ferro não sofreu decomposição nas condições empregadas, ou seja, a matriz se manteve aparentemente, inalterada, indicando que a mesma pode ser utilizada em maiores tempos de tratamento.

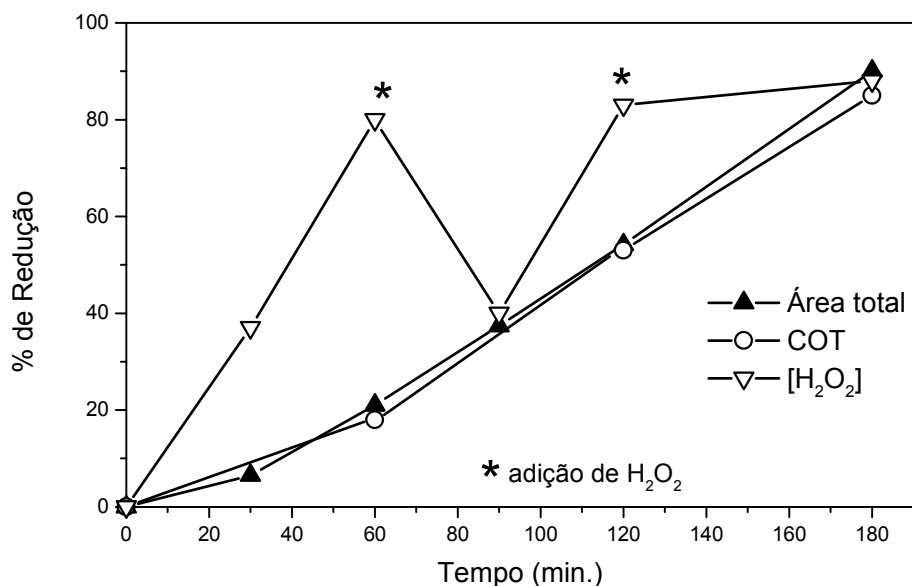


Figura 78. Acompanhamento da redução da área espectral total; do carbono orgânico total (COT) e da concentração de peróxido de hidrogênio pelo processo foto-Fenton com luz artificial utilizando esferas de quitosana com ferro para a degradação da mistura de corantes. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=5 e concentração de H₂O₂: 100 mg L⁻¹.

5.2.5.4. ESTUDO DO PROCESSO FOTO-FENTON UTILIZANDO A LUZ SOLAR COM A MATRIZ QUITOSANA COM FERRO

Os estudos com radiação solar foram realizados empregando as mesmas condições experimentais otimizadas para o processo com radiação artificial, já descritos. Cabe salientar que estes estudos foram conduzidos sempre em dias bastante ensolarados no horário entre as 11h e 16h, sendo que os resultados estão expressos nas Figuras 79 e 80.

Assim como nos processos descritos anteriormente, a irradiação empregando luz solar foi aplicada ao sistema foto-Fenton com o ferro imobilizado nas esferas de quitosana. De maneira geral, foi observado que este sistema foi menos efetivo do que aquele em que foi utilizado o processo foto-Fenton, com luz solar, com o ferro imobilizado na matriz de alginato.

Pela análise da Figura 79 pode-se perceber que a redução da banda em 592 nm foi obtida em 45 minutos. No entanto, neste mesmo intervalo de tempo, não foi

observada uma redução significativa para a banda entre 200 e 300 nm. Por este motivo, o processo foi prolongado até 120 minutos.

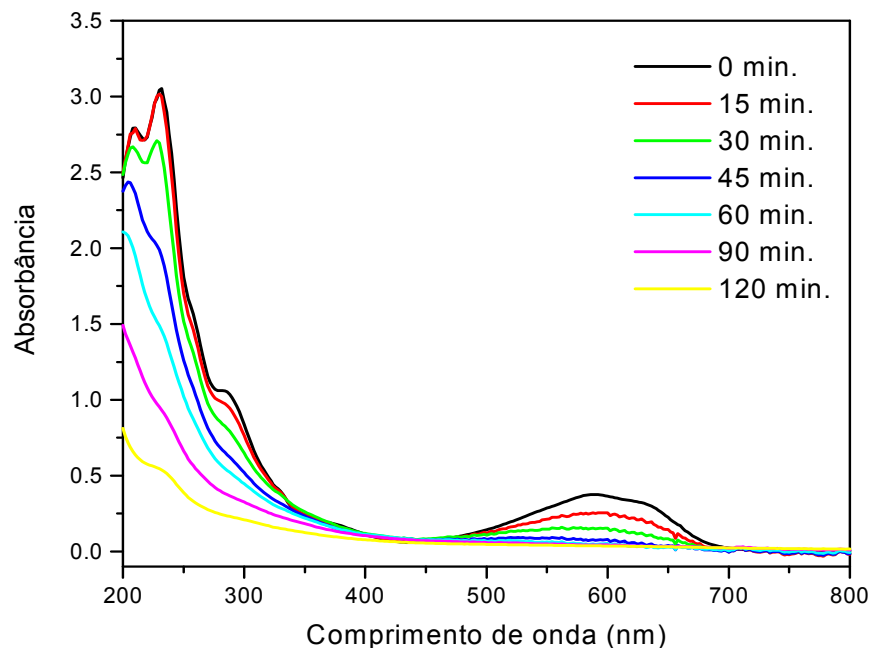


Figura 79. Acompanhamento espectrofotométrico UV-Vis de degradação do corante Azul Q r-19 pelo processo foto-Fenton solar utilizando esferas de quitosana/ferro. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=5 e concentração de H_2O_2 : 100 mg L^{-1} .

Os parâmetros monitorados para o acompanhamento do processo estão apresentados na Figura 80.

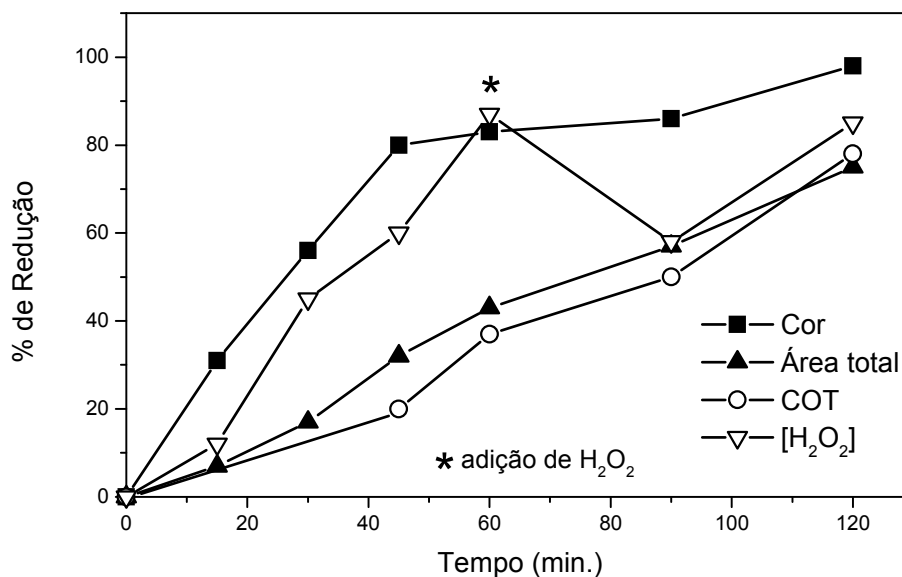


Figura 80. Acompanhamento da redução da cor; da área espectral total; do carbono orgânico total e da concentração de peróxido de hidrogênio pelo processo foto-Fenton com luz solar utilizando esferas de quitosana/ferro para a degradação do corante Azul Qr-19 (50 mg L^{-1}). Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=5 e concentração de H_2O_2 : 100 mg L^{-1} .

Foi observado que a cor foi reduzida em 100% em 120 minutos, com redução da área espectral e do teor de COT de, aproximadamente, 70%. O consumo de peróxido de hidrogênio foi de 90% em 60 minutos, sendo necessária uma nova adição neste tempo.

Para a mistura de corantes o processo também foi aplicado, sendo que em 90 minutos houve a redução praticamente completa das bandas de absorção acima de 350 nm e, em 120 minutos, foi obtida uma considerável redução da banda entre 200 e 350 nm (Figura 81). É importante salientar que não ocorreu a decomposição da matriz de quitosana com ferro mesmo com o aumento da temperatura no sistema, que ocorre naturalmente quando em exposição à luz solar.

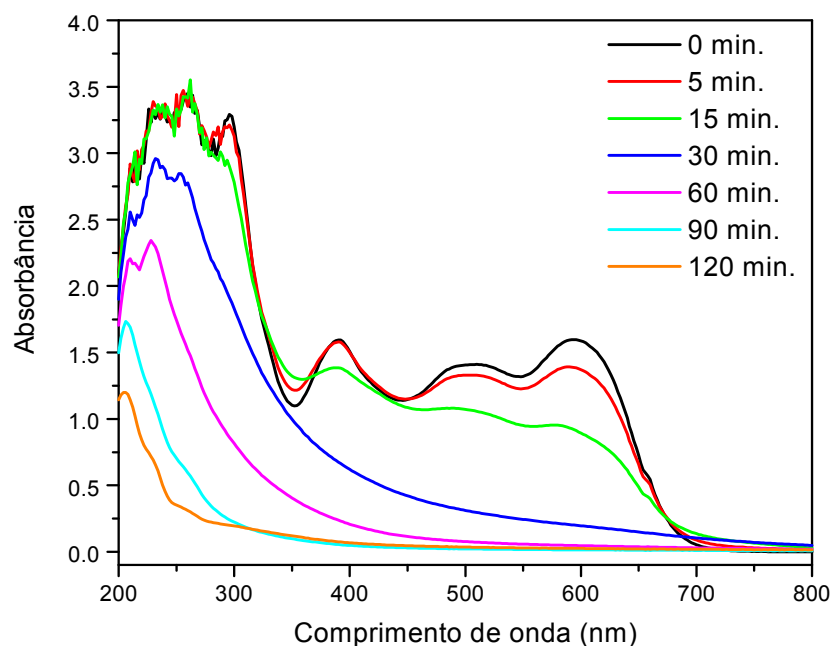


Figura 81. Acompanhamento espectrofotométrico UV-Vis de degradação da mistura de corantes pelo processo foto-Fenton solar utilizando esferas de quitosana com ferro. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=5 e concentração de H_2O_2 : 100 mg L^{-1} .

A redução do teor de COT foi de aproximadamente 80% em 120 minutos. O peróxido de hidrogênio foi consumido em 30 minutos, sendo necessárias três adições no decorrer dos 120 minutos, conforme indicado na Figura 82.

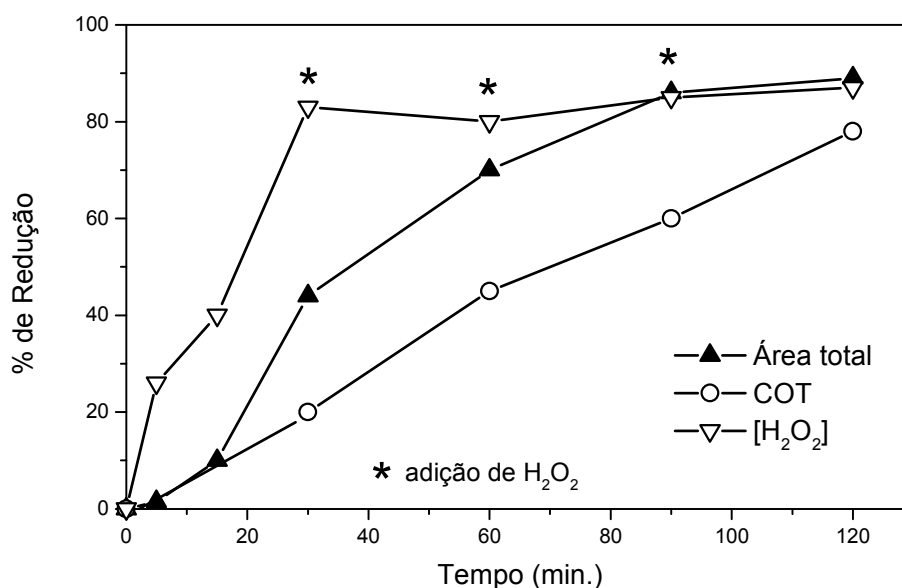


Figura 82. Acompanhamento da redução da área espectral total; do carbono orgânico total e da concentração de peróxido de hidrogênio pelo processo foto-Fenton com luz solar utilizando esferas de quitosana com ferro para a degradação da mistura de corantes. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=5 e concentração de H₂O₂:100 mg L⁻¹.

Para os processos utilizando luz solar assim como para a matriz de alginato, a temperatura foi monitorada durante todo o processo, sendo que o valor médio foi de 42°C. Além disso, para estes processos o fluxo fotônico da radiação UVa (330-400 nm) também foi avaliado. Foi realizado o acompanhamento desta variável permanentemente, tendo sido obtido um valor médio de 41 W/m² para a matriz de quitosana.

Os resultados apresentados indicam que a matriz de quitosana, a exemplo do que foi verificado para a matriz de alginato, pode ser empregada, eficientemente, para a degradação de corantes isolados. Porém, a quitosana também pode ser aplicada para a degradação de mistura de corantes, o que não foi possível com a matriz de alginato. Este fato sugere que a matriz de quitosana é mais resistente, mesmo em condições mais severas de tratamento (maior tempo e maior temperatura).

A concentração de ferro em solução foi monitorada durante os processos com luz artificial e solar para determinar se o ferro estava sendo lixiviado das esferas de quitosana. Após o término de todos os processos realizados, a concentração do íon na solução ficou abaixo do nível inferior da curva analítica que corresponde a 0,4 mg L⁻¹,

indicando que o ferro permaneceu retido nas esferas após o uso, sugerindo uma possível reutilização das mesmas.

5.2.5.5. ESTUDO DE REUTILIZAÇÃO DAS ESFERAS DE QUITOSANA

Como a matriz de quitosana/ferro se mostrou eficiente para a degradação dos corantes e não sofreu decomposição, um estudo complementar foi realizado, o qual consiste na avaliação do reuso da matriz, empregando luz solar, já que o processo fotoassistido com luz solar se mostrou mais eficiente quando comparado com àquele empregando luz artificial. As esferas de quitosana/ferro foram testadas cinco vezes consecutivas e os resultados são mostrados na Figura 83, tendo sido avaliada, como resposta, a redução da cor, da área espectral e do COT em um tempo total de 200 minutos para cada uso. Neste ensaio, foi empregado o corante isolado Azul Qr-19 (50 mg L^{-1}).

Os resultados revelaram que é possível a reutilização das esferas de quitosana/ferro, uma vez que, mesmo após 5 utilizações, o processo permanece tendo eficiência na degradação do corante Azul Qr-19, apesar do decaimento progressivo observado.

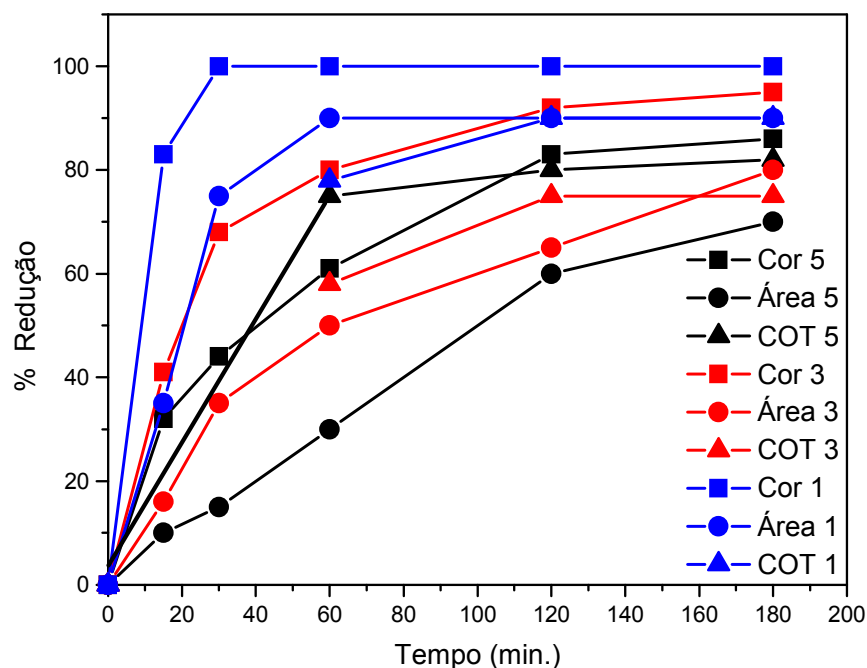


Figura 83. Avaliação do reuso das esferas de quitosana com ferro na degradação do corante Azul Qr-19 (50 mg L^{-1}) pelo processo foto-Fenton com luz solar. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=5 e concentração de H_2O_2 : 100 mg L^{-1} . Os dados apresentados são relativos ao 1^o, 3^o e 5^o uso das esferas.

5.2.5.6. APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON UTILIZANDO LUZ SOLAR NA DEGRADAÇÃO DE UMA AMOSTRA REAL DE EFLUENTE TÊXTIL UTILIZANDO A MATRIZ QUITOSANA/FERRO

Depois de avaliada a eficiência dos processos foto-Fenton com luz artificial e solar para as matrizes de alginato e quitosana, a melhor matriz e o melhor processo foram escolhidos para o tratamento de efluente têxtil real, no que diz respeito à eficiência na degradação e à resistência da matriz.

O efluente foi coletado em uma indústria de tinturaria da região de Curitiba. A empresa, considerada de pequeno porte, atua no ramo têxtil, fazendo a lavagem, estonagem e tingimento de tecidos e, atualmente, 25 funcionários trabalham em turnos de 6 horas. Em funcionamento, existem oito máquinas, com capacidade para 117 peças cada, sendo que são utilizados 10 mil litros de água por máquina para um

processo completo. A Figura 84 mostra o organograma que indica como funciona o processo produtivo da empresa.

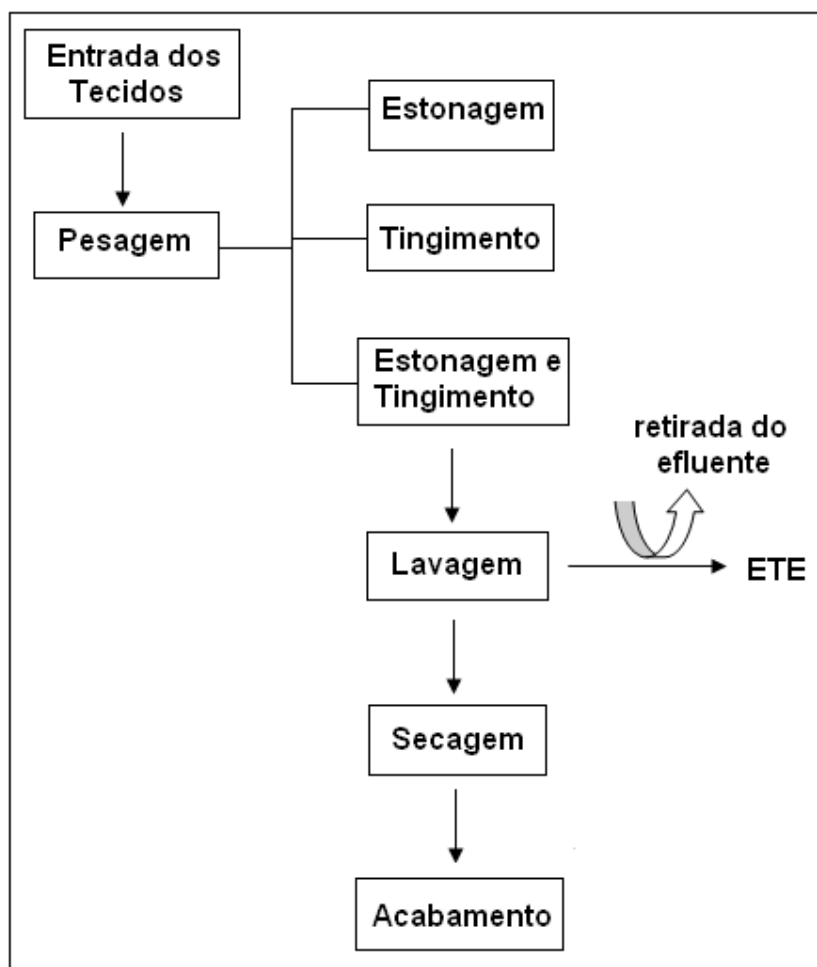


Figura 84. Processo produtivo da empresa que forneceu o efluente.

ETE= estação de tratamento de esgoto.

Diante do fato de ter ocorrido a decomposição da matriz de alginato em tempos de tratamento superiores a 150 minutos, conforme já mencionado, somente a matriz de quitosana foi utilizada para o tratamento do efluente real, uma vez que estima-se que seja utilizado um tempo de tratamento superior a 150 minutos devido a complexidade do efluente. O processo selecionado foi o foto-Fenton solar considerando a maior eficiência de degradação além da redução de custos operacionais.

Inicialmente, foi determinado o pH do efluente e foi verificado que o mesmo se apresentava igual a 12. Assim, foi necessário realizar o ajuste do pH com solução de

HCl até as condições ideais para o sistema desenvolvido (pH=5,0). Porém, este valor não foi possível de ser alcançado tendo-se conseguido um ajuste de pH para 6,0, sendo este o valor de pH usado para o ensaio empregando o efluente real.

É importante salientar que para o estudo da degradação do efluente, o parâmetro utilizado foi a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e não carbono orgânico total (COT) como para os corantes, pelo fato de que a DQO é o parâmetro utilizado pela empresa para controle do processo de tratamento.

Após 300 minutos de tratamento o processo promoveu a total descoloração do efluente assim como uma significativa redução da área espectral compreendida entre 200 e 800 nm (Figura 85), sugerindo a mineralização do composto, a qual foi acompanhada pela redução da DQO. A DQO inicial do efluente era de $1552 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ e, após 300 minutos de tratamento, esta foi reduzida para $456 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, ou seja uma redução de 70%. Neste caso, o peróxido foi consumido em 60 minutos, sendo necessárias mais 4 adições no decorrer do processo (Figura 86). Estes dados mostram a eficiência do processo proposto, utilizando esferas de quitosana/ferro, empregando a luz solar, o que permite sugerir que o material preparado neste trabalho atendeu as expectativas frente aos objetivos propostos.

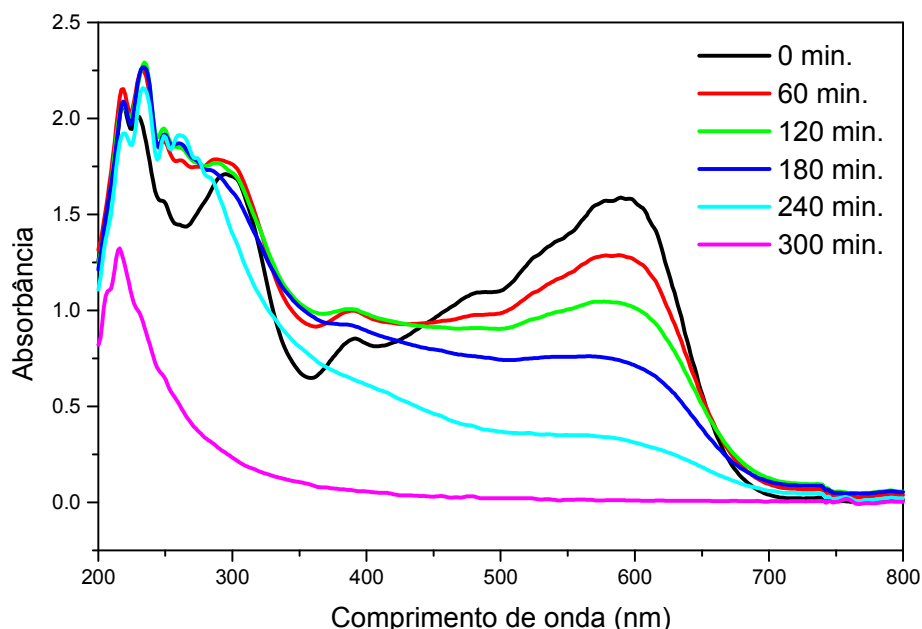


Figura 85. Acompanhamento espectrofotométrico UV-Vis de degradação do efluente têxtil pelo processo foto-Fenton solar utilizando esferas de quitosana/ferro. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=6 e concentração de H_2O_2 : 100 mg L^{-1} .

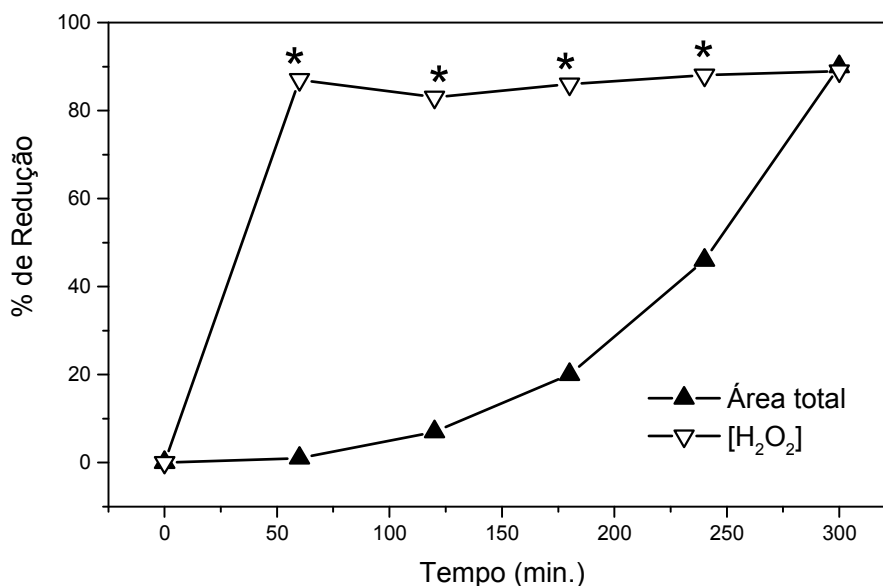


Figura 86. Acompanhamento da redução da área espectral total e da concentração de peróxido de hidrogênio pelo processo foto-Fenton com luz solar utilizando esferas de quitosana/ferro para a degradação do efluente têxtil. Condições: volume: 250 mL; massa de esferas: 1g; pH=6 e concentração de H_2O_2 : 100 mg L⁻¹.

5.2.5.6.1. AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE UTILIZANDO LACTUCA SATIVA (ALFACE) APLICADO AO EFLUENTE TÊXTIL

Na maioria dos casos, a aplicação dos POA's leva à total eliminação dos compostos tóxicos presentes em águas submetidas ao tratamento já que ocorre a decomposição dos mesmos. Porém, nem sempre é possível alcançar a mineralização total, pelo menos não em tempos e com custos adequados e convenientes (Chiron *et al*, 2000). Quando isto ocorre, compostos intermediários tóxicos gerados durante os processos de degradação geralmente continuam presentes nos efluentes, gerando um novo e mais severo problema para o meio ambiente ou para o consumo, no caso de águas potáveis. Isto significa que durante o processo, espécies mais nocivas podem estar sendo geradas.

A determinação da toxicidade (ou da perda desta) em diferentes fases do tratamento por POAs com bioensaios de toxicidade aguda, utilizando diferentes organismos, é uma outra forma paralela de monitorar os processos (Férendez-Alba *et al.*, 2002). Atualmente existe um grande número de bioensaios desenvolvidos para

determinar os níveis de toxicidade que os contaminantes podem produzir em organismos aquáticos. Os organismos utilizados normalmente nos testes de toxicidade incluem grupos representativos dos ecossistemas marinhos, fluviais ou terrestres, como microrganismos, plantas, invertebrados e peixes (Tothill *et al.*, 1996).

Sementes de plantas tem se mostrado excelentes organismos indicadores para bioensaios de toxicidade. Desde que as sementes sejam mantidas em ambiente seco, elas permanecem dormentes e podem ser estocadas por longos períodos sem perder sua viabilidade. Entretanto, uma vez hidratadas rompe-se o estado de dormência e inicia-se a fase de germinação, na qual as sementes passam por mudanças fisiológicas rápidas e tornam-se muito sensíveis a qualquer estresse ambiental. Além desta alta sensibilidade, plantas são organismos eucariontes, fotossintetizantes e de metabolismo complexo, componentes essenciais de ecossistemas aquáticos e terrestres. Qualquer efeito tóxico em plantas pode afetar diretamente a estrutura e funcionamento de um ecossistema, resultando em depleção de oxigênio e decréscimo da produtividade primária, entre outros aspectos (Wang e Freemark, 1995).

O ensaio utilizado neste trabalho avalia o efeito tóxico das amostras sobre a germinação e o crescimento da raiz de sementes de alface. Isto significa que o ensaio avalia, ao mesmo tempo, dois processos (germinação e alongamento da raiz), que podem apresentar sensibilidade aos diferentes compostos e em diferentes níveis.

A variável resposta foi o Índice de Germinação (IG), conforme mostrado na Equação 24, na qual: G_A é o número de sementes que germinaram nas amostras, L_A é o comprimento das raízes nas amostras (em milímetros), G_C é o número de sementes que germinaram no controle e L_C é o comprimento das raízes no controle (em milímetros) (Bergamini *et al.*, 2007). Como controle, foi utilizada água destilada. Os estudos foram realizados em triplicata, pelo período de 5 dias.

$$IG (\%) = \frac{(G_A \times L_A)}{(G_C \times L_C)} \times 100 \quad (24)$$

Os testes de toxicidade foram realizados com a amostra de efluente têxtil real, durante o processo foto-Fenton utilizando luz solar com a matriz de quitosana/ferro. Os ensaios foram realizados em triplicata e o desvio padrão foi de 5%. Os resultados estão apresentados na Figura 87.

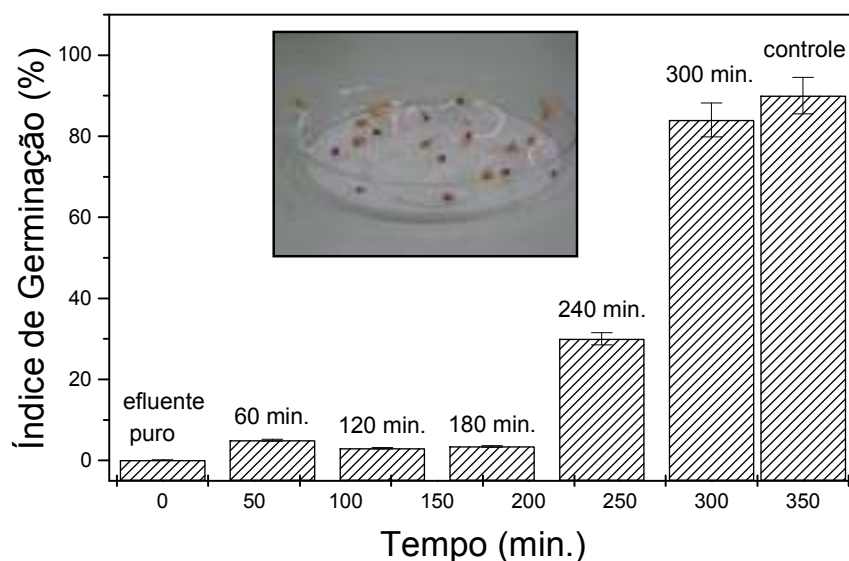


Figura 87. Avaliação do índice de germinação das sementes de *lactuca sativa* em função do tempo de degradação do efluente têxtil pelo processo foto-Fenton solar utilizando esferas de quitosana com ferro. Tempo de crescimento das sementes: 5 dias.

Cabe salientar que, quando as sementes de *Lactuca sativa* foram submetidas ao efluente bruto, ou seja, sem nenhum processo de tratamento, nenhuma das sementes germinou o que indica a toxicidade do efluente frente a esta espécie.

Após os tempos de tratamento de 60, 120 e 180 minutos, os valores para os índices de germinação foram de, no máximo 5%, valor este não significativo, considerando que o desvio padrão calculado na triplicata foi de 5%. Em 240 minutos, o índice de germinação aumentou para 35% e em 300 minutos para 85%, indicando que o efluente perde sua toxicidade após o tratamento. Além disso, aparentemente, o tratamento não gera outras espécies tóxicas, ou seja, o processo foto-Fenton solar utilizando esferas de quitosana/ferro é uma alternativa eficiente para a degradação de efluente têxtil.

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

PARTE 3 - COMPARAÇÃO ENTRE AS

MATRIZES ALGINATO E QUITOSANA E

ENTRE OS PROCESSOS ESTUDADOS

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO PARTE 3 - COMPARAÇÃO ENTRE AS MATRIZES ALGINATO E QUITOSANA E ENTRE OS PROCESSOS ESTUDADOS

Para a devida comparação entre as matrizes estudadas, os resultados foram concentrados na Tabela 12, apresentada abaixo.

Tabela 12. Resultados obtidos pelas matrizes alginato e quitosana em todos os processos estudados. FT (Fenton); F.FT.ART (foto-Fenton com luz artificial); F.FT.SOL (foto-Fenton com luz solar) na degradação do corante Azul Qr-19 e na mistura de corantes em função do tempo de tratamento.

MATRIZ ALGINATO (teor de ferro: 40 mg/g)						
Processos	Tempo de tratamento	% Redução				
		Cor	Área	COT	C _{H2O2}	OBS
FT (Azul)	120 min.	50	10	5	65	Processo não eficiente
F.FT.ART.(azul)	120 min.	100	90	90	100	
F.FT.ART.(mist.)	180 min.	100	70	60	90	Decomposição da matriz
F.FT.SOL.(azul)	45 min.	100	80	75	80	
F.FT.SOL.(mist.)	NR	NR	NR	NR	NR	Decomposição da matriz pelo aumento da temperatura
MATRIZ QUITOSANA (teor de ferro: 25 mg/g)						
Processos	Tempo de tratamento	% Redução				
		Cor	Área	COT	C _{H2O2}	OBS
FT (Azul)	180 min.	40	10	0	70	Processo não eficiente
F.FT.ART.(azul)	180 min.	90	60	80	90	
F.FT.ART.(mist.)	180 min.	100	90	85	90	
F.FT.SOL.(azul)	120 min.	100	70	70	90	
F.FT.SOL.(mist.)	120 min.	100	90	80	85	Matriz não sofreu decomposição

NR = não realizado

Fazendo uma análise dos resultados reportados na Tabela 12, a matriz de alginato proporciona uma eficiente degradação do corante Azul Qr-19 em tempos inferiores quando comparado com a matriz de quitosana, porém o alginato sofre decomposição com o aumento de temperatura ou pelo maior tempo de exposição como no caso do uso desta matriz na decomposição da mistura de corantes. Estes resultados sugerem que a matriz de alginato atua eficientemente, com limitações, principalmente no que diz respeito ao uso em tempos prolongados, bem como para temperaturas mais elevadas.

Por outro lado, o emprego da matriz de quitosana aos sistemas em estudo se mostrou menos eficiente para menores tempos de tratamento, porém perfeitamente resistente e eficiente sob condições mais severas.

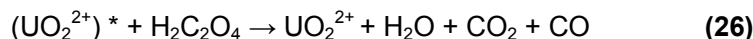
Esta característica da matriz de quitosana aliada ao fato de não haver perda de ferro para a solução tornou este material possível de ser reutilizado por até 5 vezes.

A comparação entre os processos foi realizada por duas maneiras: pelo rendimento fotônico dos reatores e também por parâmetros cinéticos, os quais serão descritos a seguir.

5.3.1. CARACTERIZAÇÃO ACTIOMÉTRICA DOS REATORES

O rendimento fotônico é definido como a fração de fótons incidentes que efetivamente é absorvida pelo sistema pode ser considerado como um fator de comparação entre os processos. Este foi determinado com auxílio do par actinométrico oxalato-uranila ($C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$).

A absorção de um quantum de luz ativa o íon urânio, levando-o a um estado eletronicamente excitado que, por sua vez, transfere a energia para uma molécula de ácido oxálico que se decompõe de acordo com as reações apresentadas abaixo. Trata-se de uma reação conhecida, que apresenta um rendimento quântico de 0,5, na faixa espectral compreendida entre 200 e 436 nm.



A reação actinométrica foi conduzida nos reatores com luz artificial e solar, nas mesmas condições em que foram conduzidos os estudos fotoquímicos. A concentração de oxalato remanescente foi determinada por titulação permanganométrica.

Na Tabela 13, é apresentado o valor da eficiência fotônica determinado para cada reator, ou seja, a quantidade de fótons que incide em cada um dos processos.

Tabela 13. Actinometria dos reatores utilizados.

Reator	Descrição	Eficiência fotônica
Fotoquímico com luz artificial	Capacidade: 250 mL, lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W com bulbo de vidro, agitação e sistema de resfriamento	$7,13 \times 10^{-7} \text{ E s}^{-1}$
Fotoquímico com luz solar	Capacidade: 250 mL, agitação e céu aberto (sem nuvens).	$1,01 \times 10^{-5} \text{ E s}^{-1}$

Como pode ser verificado pela Tabela 13, o sistema fotoquímico com luz solar apresenta uma maior eficiência fotônica, indicando que uma maior quantidade de fótons incide na solução do corante. O sistema fotoquímico com luz artificial apresentou uma menor eficiência fotônica, provavelmente porque foi utilizado bulbo de vidro para proteger a lâmpada à vapor de mercúrio, o qual não permite a passagem de radiação ultravioleta para a solução de corante, o que provavelmente não ocorre para o processo empregando luz solar, para o qual não há qualquer espécie funcionando como filtro das emissões de radiação.

5.3.2. ESTUDO CINÉTICO DOS SISTEMAS EMPREGADOS

Uma comparação quantitativa entre os processos pode ser feita através da avaliação das constantes de velocidade. Geralmente os processos de degradação fotocatalíticos seguem uma cinética de *pseudo* primeira ordem, em que a relação entre $\ln (C/C_0)$ e tempo é aproximadamente linear (Figura 88). Assim, a constante k pode ser calculada de acordo com a Equação 27 (Tryba *et al.*, 2006).

$$\ln (C/C_0) = -kt \quad (27)$$

Sendo: C e C_0 , concentração inicial e final do corante, respectivamente;

k constante de velocidade de pseudo primeira ordem;

t tempo de tratamento

A constante de velocidade foi calculada para todos os experimentos realizados. Os gráficos foram plotados na forma de $\ln A/A_0$ em função do tempo, sendo que A e A_0 representam a absorbância no comprimento de onda máximo do corante e a absorbância no tempo zero, respectivamente.

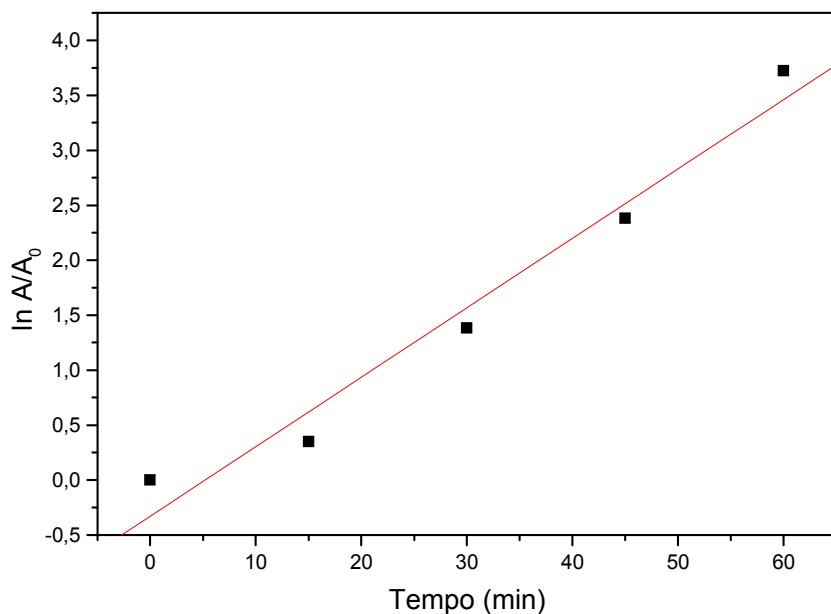


Figura 88. Gráfico da descoloração do corante Azul Qr-19 em função do tempo para o processo foto-Fenton utilizando luz artificial.

Tendo em vista que os gráficos dos demais processos apresentaram um perfil similar, estes não serão apresentados.

Além da constante cinética, foi possível calcular o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para cada um dos processos. Este parâmetro expressa o tempo necessário para que a concentração da espécie considerada diminua para a metade do seu valor inicial. Tendo em vista que o processo é de pseudo primeira ordem, pode-se considerar que:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k \quad (28)$$

Desta maneira, as constantes de velocidade e os tempos de meia vida foram calculados para os processos foto-Fenton com os diferentes tipos de radiação (artificial e solar), sendo que os resultados são mostrados na Tabela 14, os quais definiram o

perfil cinético de cada sistema. Para o processo Fenton este estudo não foi realizado, pois não houve descoloração significativa do corante no tempo estudado.

Tabela 14. Parâmetros cinéticos determinados para os processos estudados.

Processo	Alginato		Quitosana	
	k (min. ⁻¹)	t _{1/2} (min.)	k (min. ⁻¹)	t _{1/2} (min.)
Foto-Fenton com luz artificial	0,06317	10,97	0,00611	113,44
Foto-Fenton com luz solar	0,10109	6,85	0,01121	61,8

A partir destes resultados, pode-se propor que o processo utilizando luz solar induz à degradação mais rápida do corante, com t_{1/2} inferior ao comparado àquele obtido para o processo utilizando luz artificial, para as duas matrizes. A maior eficiência apresentada pelo processo utilizando luz solar pode ser justificado pelo aumento de temperatura observado para estes sistemas (Lee e Yoon, 2004).

Torrades e colaboradores também fizeram um estudo comparativo entre os processos foto-Fenton com luz artificial e solar para três corantes têxteis, porém utilizando Fe²⁺ em solução e os resultados, tanto para a descoloração quanto para a mineralização, foram similares aos obtidos neste trabalho (Torrades et al., 2004).

Segundo Lee e Yoon, o aumento na eficiência observado para o sistema foto-Fenton utilizando luz solar pode ser devido ao fato de que a energia solar não atua somente como fonte de fóton, mas também como fonte de calor o que pode aumentar a atividade do sistema. (Lee e Yoon, 2004), corroborando com o que já foi comentado neste trabalho.

O uso de luz solar poderá ser uma alternativa excelente, pois uma fonte natural de energia pode reduzir os custos para o tratamento de efluente têxtil, aumentando a viabilidade do processo proposto.

A Tabela 14 também revela os dados comparativos entre as matrizes poliméricas. Pode-se perceber pelos valores de k e t_{1/2} e, de acordo com os resultados apresentados anteriormente, o sistema empregando o alginato/ferro foi mais eficiente provavelmente por conter um maior teor de ferro. Os resultados revelam que nenhuma matriz é melhor que a outra pois esta classificação vai depender da aplicação que se almeja: para os casos específicos em que menores tempos de tratamento são requeridos, a matriz alginato/ferro deve ser empregada enquanto que, para o uso em tempos superiores a 120 minutos, a matriz de quitosana/ferro deve ser utilizada.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1. CONSIDERAÇÕES COM RELAÇÃO À MATRIZ DE ALGINATO

1. Embora uma das propriedades mais importantes do polímero de alginato de sódio seja a capacidade de reagir com cátions polivalentes, a obtenção de esferas reagindo diretamente o polímero com uma solução de íons ferroso não foi possível, pois as esferas resultantes se apresentaram bastante frágeis. Esferas mais resistentes foram obtidas quando ocorreu a formação do alginato de cálcio, intermediariamente, para em seguida, proceder a sorção de ferro.

2. O processo de sorção de ferro se mostrou eficiente e foram necessários 7 dias para que o equilíbrio de sorção fosse atingido, tendo sido obtido um teor de 40 mg de ferro/g de esferas de alginato.

3. As esferas, antes e após a inserção do ferro, apresentaram uma morfologia similar, com uniformidade esférica e superfície irregular. A análise de espectrometria de energia dispersiva de Raios-X mostrou que o ferro está distribuído de forma homogênea pela superfície das esferas.

4. A análise por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica indicou a presença de íons férricos (Fe^{3+}). Este resultado já era esperado devido à coloração laranja das esferas, característica de íons férrico.

5. Tanto o processo foto-Fenton utilizando luz artificial quanto o empregando a luz solar se mostraram eficientes para a degradação do corante Azul Qr-19. Este último, porém, mostrou maior capacidade de degradação do corante, nas condições aplicadas.

6. Para a mistura de corantes, para o qual o tempo necessário para a degradação é maior comparado ao tempo necessário para a degradação do corante isolado, não foi possível aplicar os processos foto-Fenton artificial e solar usando as esferas de alginato/Ferro, já que foi observada a decomposição da matriz após 150 minutos de tratamento. Este comportamento também comprometeu a reutilização da matriz.

6.2. CONSIDERAÇÕES COM RELAÇÃO À MATRIZ DE QUITOSANA

1. A concentração da solução de hidróxido de sódio influenciou diretamente na formação das esferas de quitosana. A concentração de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi considerada ideal na formação de esferas de quitosana para a aplicação proposta neste trabalho.

2. A reação de reticulação das esferas com glutaraldeído foi conduzida de maneira eficiente, uma vez que as esferas de quitosana reticuladas passaram a ser insolúveis na solução de ácido acético, como ocorre com as esferas formadas a partir do polímero linear. Além disso, a análise por espectroscopia na região do infravermelho mostrou que, nas esferas reticuladas, houve uma diminuição da banda na região de 1100 cm^{-1} , característica de amina alifática, sugerindo que ocorreu a ligação destes grupos com a molécula de glutaraldeído.

3. As curvas obtidas a partir da titulação potenciométrica realizada com a quitosana com e sem reticulação mostraram que as esferas reticuladas não apresentaram grupos amino protonáveis mensuráveis pelo método, sugerindo a ligação do glutaraldeído pelos grupos amino.

4. O processo de sorção do ferro nas esferas ocorreu mais rapidamente comparado à matriz de alginato, tendo sido atingido o equilíbrio em 30 horas. Por outro lado, o teor de ferro incorporado foi menor, 26 mg g^{-1} de esferas de quitosana reticulada.

5. Morfologicamente, as esferas de quitosana apresentaram formato esférico, mais uniforme que as esferas de alginato. A superfície se apresentou irregular e levemente enrugada. A análise por espectrometria de energia dispersiva de Raios-X revelou a presença do ferro em toda a superfície com a formação, porém, de pequenos aglomerados.

6. A análise por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica indicou a presença de íons férricos na amostra.

7. O processo foto-Fenton utilizando luz artificial e aquele empregando a luz solar se mostrou eficiente, porém com um tempo de tratamento maior quando comparado ao processo utilizando o alginato.

9. Para esta matriz, o processo foto-Fenton utilizando solar também foi aplicado a uma mistura de corantes. O processo de degradação foi eficiente, sem que as esferas sofressem decomposição com o aumento do tempo e da temperatura.

10. Foi observado que o ferro continuou sorvido nas esferas mesmo depois do uso, o que possibilitou a reutilização do material por até 5 vezes.

11. O uso deste sistema na degradação de efluente têxtil real pelo processo foto-Fenton utilizando luz solar revelou uma eficiência do tratamento no tempo de 300 minutos. Paralelamente, foi observada ausência de toxicidade frente aos estudos realizados com a *Lactuca Sativa*.

6.3. CONSIDERAÇÕES COMPARATIVAS ENTRE AS MATRIZES E OS PROCESSOS ESTUDADOS

1. Comparando as matrizes alginato e quitosana, ambas se mostraram eficientes para a aplicação em processos fotoquímicos.

2. Em tempos menores de tratamento, a matriz de alginato/Fe foi mais eficiente, enquanto que, quando tempos mais prolongados são requeridos, quitosana /Fe deve ser utilizado.

3. A maior eficiência, atribuída ao alginato deve estar relacionada ao maior teor de ferro na matriz, além de certo impedimento causado pelas reticulações, na matriz de quitosana, que podem limitar o acesso aos sítios de ferro.

4. Com relação aos processos, o foto-Fenton utilizando luz solar se mostrou mais eficiente, com tempo de meia vida inferior ao comparado com o processo utilizando luz artificial. O aumento da eficiência pode ser atribuído ao aumento de temperatura observado para este sistema, além da maior eficiência fotônica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdel-Fattah, W.I.; Jiang, T.; El-Bassyouni, G.E.T.; Laurencin, C.T. Synthesis, characterization of chitosans and fabrication of sintered chitosan microsphere matrices for bone tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, 3, 503-514, **2007**.

Adamiec, J.; Modrzejewska, Z. Sorptivity and structural characteristics of spray-dried chitosan microparticles. In: *Proceedings of the 14th International Drying Symposium*. São Paulo, vol. B, 1510-1517, 22-25 August, **2004**.

Ahmade, M.; Vahabzadeh, F.; Bonakdarpour, B.; Mofariah, E.; Mehranian, M. Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 123, 187-195, **2005**.

Akcelrud, L. Fundamentos da Ciência dos Polímeros. 2ª ed. Editora Manole: São Paulo, SP, **2007**.

Allen, L., Nelson, A I., Steinberg, M. P., McGill, J. N. Edible corn carbohydrate food coatings. I. Development and physical testing of a starch-alginate coating. *Food Technology*, 17, 1437-1440, **1963**.

Amici, E.; Tetradis-Meris, G.; Torres, P. C.; Jousse, F. Alginate gelation in microfluidic channels. *Food Hydrocolloids*, 22, 97-104, **2008**.

APHA-AWWA-WEF. *Standart Methods for Examination of Water and Wastewater*. 19th edition. Amer. Public. Health Assoc.: Washington, D.C., **1995**.

Arslan, I.; Balcioglu, I. A. Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study. *Dyes and Pigments*, 43, 95-108, **1999**.

Arslan-Alaton, I.; Tureli, G.; Olmez-Hanci, T. Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 202, 142-153, **2009**.

Azbar, N.; Yonar, T.; Kestioglu, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, 55, 35-43, **2004**.

Badawy, M. I.; Ghaly, M. Y.; God- Allah, T. A. Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. *Desalination*, 194, 166-175, **2006**.

Bahnmann, D. Photocatalytic water treatment: solar applications. *Solar Energy*, 77, 445-459, **2004**.

Barros, F.C.F; Cavalcante, R.N.; Carvalho, T.V.; Dias, F.S.; 1, Queiroz, D.C.; Vasconcellos, L.C.G.; Nascimento, R.F. Produção de caracterização de esfera de quitosana modificada quimicamente. *Revista Iberoamericana de Polímero*, 7, 232-246, **2006**.

Bauer, B. Applicability of solar irradiation for photochemical wastewater treatment. *Chemosphere*, 29, 6, 1225-1233, **1994**.

Behnajady, M. A.; Modirshahla, N.; Mirzamohammady, M.; Vahid, B.; Behnajady, B. Increasing photoactivity of titanium dioxide immobilized on glass plate with optimization of heat attachment method parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 160 (2-3), 508-13, **2008**.

Beltran-Heredia, J.; Torregrosa, J.; García, J.; Domingues, J. R.; Tierno, J. C. Degradation of olive mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonation processes with on aerobic biological treatment water. *Science and Technology*, 44, 103-108, **2001**.

Beppu, M.M.; Vieira, R.S.; Aimoli, C.G.; Santana, C.C. Crosslinking of chitosan membranes using glutaraldehyde: effect on ion permeability and water absorption. *Journal of Membrane Science*, 301, 1-2, 126-30, **2007**.

Bergamini, R.B.M.; Araújo, L.R.R.; Azevedo, E.B. Degradação de corantes ácidos por fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como fotocatalisador. In: *Anais do 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES) – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Belo Horizonte-MG, **2007**.

Bhatia, S.C.; Ravi, N. Mossbauer study of the interaction of chitosan and D-glucosamine with iron and its relevance to other metalloenzymes. *Biomacromolecules*, 4, 723-727, **2003**.

Bozzi A, Yuranova T, Mielczarski J. Evidence for immobilized photo-Fenton degradation of organic compounds on structured silica surfaces involving Fe recycling. *New Journal of Chemistry*, 28, 519-526, **2004**.

Bozzi, A.; Yuranova, T.; Mielczarski, E.; Mielczarski, J.; Buffat, P.A.; Lais, P.; Kiwi, J. Superior biodegradability mediated by immobilized Fe-fabrics of waste waters compared to Fenton homogeneous reactions *Applied Catalysis B: Environmental*, 42, 289- 303, **2003**.

Brodelius, P. Immobilization of cultural plant cells and protoplasts. *Cell Culture and Somatic Cell Genetics of Plants*, 1, 535-546, **1984**.

Brown, M.A.; De Vito, S.C. Predicting azo dye toxicity. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 23, 249-324, **1993**.

Burana-osot, J.; Hosoyama, S.; Nagamoto, Y.; Suzuki, S.; Linhardt, R.J.; Toshihiko, T. Photolytic depolymerization of alginate. *Carbohydrate Research*, *In Press*, **2009**.

Canella, K.M.N.C.; Garcia, R.B. Caracterização de quitosana por cromatografia de permeação em gel –Influência do método de preparação e do solvente. *Química Nova*, 24, 13-17, **2001**.

Canevarolo, S.V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. Editora Artliber: São Paulo, 209-260, **2003**.

Cardona, S. P. P. Coupling of Photocatalytic and Biological Processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and techonological aspects. Tese de Doutorado (Doutorado em Química)-Universidad Del Valle, Calle, Colombie de nationalité colombienne. Colombie, **2001**.

Carneiro, P.A.; Pupo, R. F. N.; Zanoni, M.V.B. Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. *Dyes and Pigments*, 74, 127-132, **2007**.

Cestari, A.R.; Vieira, E.F.S.; Santos, A.G.P.; Mota, J.A.; Almeida, V.P. Adsorption of anionic dye on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 380-386, **2004**.

Chamarro, E.; Marco, A.; Esplugas, S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*, 35, 1047-1051, **2001**.

Chatterjee, S.; Chatterjee, S.; Chatterjee, B.P. Guha, A.K. Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engeneering Aspects*, 299 146–152, **2007**.

Chen, Q.; Wu, P.; Li, Y.; Nengwu, Z.; Dang, Z. Heterogeneous photo-Fenton photodegradation of reactive brilliant orange X-GN over iron-pillared montmorillonite under visible irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 901-908, **2009**.

Chiou, M.S.; Li, H.Y. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads, *Chemosphere*, 50, 1095-1105, **2003**.

Chiou, S.; Wu, W. Immobilization of *Candida rugosa* lipase on chitosan with activation of the hydroxyl groups. *Biomaterials*, 25, 197-204, **2004**.

Chiron, S.; Fernandez-Alba, A.; Rodrigues, A.; Garcia-Calvo, E. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. *Water Research*, 34, 366-377, **2000**.

Coelho, C. S. R. A questão ambiental dentro das indústrias de Santa Catarina. Uma abordagem para o segmento industrial têxtil. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis: UFSC, **1996**.

Conchon, J. A. Indústria têxtil e o meio ambiente. *Calquim*, 13-16, **1995**.

Correia, V.M.; Stephenson, T.; Judd, S.J. Characterisation of textile wastewaters – A review. *Environmental Technology*, 15, 917-929, **1994**.

Couto, S.R.; Dominguez, A.; Sanroman, A. Photocatalytic degradation of dyes in aqueous solution operating in a fluidised bed reactor. *Chemosphere*, 46, 83-86, **2002**.

Curcó, D.; Malato, S.; Blanco, J.; Gimenez, J. Photocatalysis and radiations on absorption in a solar plant. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 44, 199-217, **1996**.

Daneshvar, N.; Behnajady, M. A.; Khayyat, M.; Mohammadi, A.; Seyed Dorraji, M. S. UV/H₂O₂ treatment of Rhodamine B in aqueous solution: influence of operational parameters and kinetic modeling". *Desalination*, 230, 16-26, **2008**.

Dogan, M.; Abak, H.; Alkan, M. Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 172-181, **2009**.

Drury, J. L., Dennis, R. G., Mooney, D. J. The tensile properties of alginate hydrogels. *Biomaterials*, 25, 3187-3199, **2004**.

Duarte, M.L.; Ferreira, M.C.; Marvão, M.R.; Rocha, J. Determination of the degree of acetylation of chitin materials by ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy. *International Journal of Biological Macromolecules*, 28, 359-363, **2001**.

El-Dein, A.M.; Libra, J.A.; Wiesmann, U. Mechanism and kinetic model for the decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by hydrogen peroxide and UV radiation. *Chemosphere*, 52, 1069-1077, **2003**.

Emílio, C.A.; Jardim, W.F.; Litter, M.L.; Mansilla, H.D. EDTA destruction using the solar ferrioxalate advanced oxidation technology (AOT): Comparison with solar photo-Fenton treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 151, 121-127, **2002**.

Ertesvag, H.; Valla, S. Biosynthesis and applications of alginates. *Polymer Degradation and Stability*, 59, 85-91, **1998**.

Esplugas, S.; Gimenez, J.; Contreras, S.; Pascual, E.; Rodríguez, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, 36, 1034-1042, **2002**.

Fan, H.J.; Huang, S.T.; Chung, W.H.; Jan, J.L.; Lin, W.Y.; Chen, C.C. Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: Condition optimization and intermediate separation and identification. *Journal of Hazardous Materials, In Press*, 2009.

Fávere, V. T. Adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) pelo biopolímero quitina, quitosana e pelas quitosanas modificadas. Tese (Doutorado) Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis: UFSC, **1994**.

Fernandez-Alba, A. R.; Hernando, D.; Aguera, A.; Cáceres, J.; Molato, S. Toxicity assays: away for evaluating AOPS efficiency. *Water Research*, 36, 4255-4262, **2002**.

Fernández, P.; Blanco, J.; Sichel, C.; Malato, S. Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors. *Catalysis Today*, 101, 345–352, **2005**.

Finotelli, P.V.; Morales, M.A.; Rocha-Leão, M.H.; Baggio-Saitovitch, E.M.; Rossi, A.M. Magnetic studies of iron (III) nanoparticles in alginate polymer for drug delivery applications. *Materials Science and Engineering*, 24, 625-629, **2004**.

Fiori, S. Remoção seletiva de níquel (II) em cápsulas de quitosana/álcool polivinílico adsorvido com agente quelante dimetilglioxima. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis: UFSC, **1996**.

Freire, R. S. Efluente de indústria papaleira: processos alternativos de remediação e emprego de novas tecnologias eletroanalíticas para determinação de compostos fenólicos. Tese (Doutorado) Programa de Pós Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas: UNICAMP, **2002**.

Freire, R. S.; Pelegrini, R.; Kubota, L. T.; Durán, N.; Zamora, P.P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, 23, 504-511, **2000**.

Freitas, R.B. Avaliação da utilização de espectrometria de energia dispersiva de Raios-X (EDS), em amostras de porta-enxerto de macieira “*Marubakaido*”, para um futuro

estudo de bioprospecção. Monografia. Curso de Especialização em Biologia Celular e Tecidual, Universidade Federal do Paraná. Curitiba: UFPR, **2008**.

Furlan, L. Adsorção de corantes reativos e fotossensíveis por aminopolissacarídeos naturais. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis: UFSC, **1997**.

Gacesa, P. Alginates. *Carbohydrate Polymers*, 8, 161-182, **1988**.

Gacesa, P. Enzymic degradation of alginates. *International Journal of Biochemistry*, 24, 545-552, **1992**.

Gamblin, B.E.; Stevans, J.G.; Wilson, K.L. Structural investigations of chitin and chitosan complexed with iron or tin. *Hyperfine Interactions*, 112, 117-122, **1998**.

Garcia, J.C.; Simionato, J.I.; Silva, A.E.C.; Nozaki, J.; Souza, N.E. Solar photocatalytic degradation of real textile effluents by associated titanium dioxide and hydrogen peroxide. *Solar Energy*, 83, 316–322, **2009**.

George, M.; Abraham, T.E. Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: alginate e chitosan – a review. *Journal of Controlled Release*, 114, 1-14, **2006**.

Georgiou, D.; Melidis, P.; Aivasidis, A.; Gimouhopoulos, K. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Dyes and Pigments*, 52, 69–78, **2002**.

Gernjak, W.; Fuerhacker, M.; Fernández-Ibanez, P.; Blanco, J.; Malato, S. Solar photo-Fenton treatment - Process parameters and process control. *Applied Catalysis B: Environmental*, 64, 121–130, **2006**.

Ghaly, M.Y.; Hartel, G.; Mayer, R.; Haseneder, R. Photochemical oxidation of *p*-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-fenton process. A comparative study. *Waste Management*, 21, 41-47, **2001**.

Gombotz, W.R.; Wee, S.F. Protein release from alginate matrices. *Advanced Drug Delivery Reviews* 31, 267-285, **1998**.

Gómez-Díaz, D.; Navaza, J.M. Rheology of aqueous solutions of food additives. Effect of concentration, temperature and blending. *Journal of Food Engineering*, 56, 387–392, **2003**.

Gottlieb, A.; Shaw, C.; Smith, A.; Wheatley, A.; Forsythe, S. The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolorization, *Journal of Biotechnology*, 101, 49-56, **2003**.

Grant, G. T.; Morris, E. R.; Rees, D. A.; Smith, P. J. C.; Thom, D. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model". *FEBS Letters*, 32:195-198, **1973**.

Guaratini, C.C.I.; Zanoni, M.V.B. Corantes Têxteis. *Química Nova*, 23, 71-78, **2000**.

Guibal, E. Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review. *Progress in Polymer Science*, 30, 71-109, **2005**.

Gumy, D.; Fernández-Ibáñez, P.; Malato, S.; Pulgarin, C.; Enea, O.; Kiwi, J. "Supported Fe/C and Fe/Nafion/C catalysts for the photo-Fenton degradation of Orange II under solar irradiation". *Catalysis Today*, 101, 375–382, **2005**.

Hao, O.J.; Kim, H.; Chiang, P. Decolorization of wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30, 449-505, **2000**.

Hassemer, M.E.; Sens, M.L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 7, 30-36, **2002**.

He, Z.; Lin, L.; Song, S.; Xia, M.; Xu, L.; Yiang, H.; Chen, J. Mineralization of C. I. Reactive Blue 19 by ozonation combined with sonolysis: Performace optimization and degradation mechanism. *Separation and Purification Technology*, 62, 376-381, **2008**.

Holme, H.K.; Lindmo, K.; Kristiansen, A.; Smidsrod, O. Thermal depolymerization of alginate in the solid state. *Carbohydrate Polymers*, 54, 431-438, **2003**.

Huang, H.-H.; Lu, C.; Chen, J.N. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. *Water Research*, 35, 2291-2299, **2001**.

Jiang, D. Immobilization of *Pycnopus sanguineus* laccase on magnetic chitosan microspheres. *Biochemical Engineering Journal*, 25, 15-23, **2005**.

Josué, A.; Laranjeira, M.C.M.; Fávere, V.T.; Kimura, I.Y.; Pedrosa, R.C. Liberação controlada da eosina impregnada em microesferas de copolímero de quitosana e poli(ácido acrílico). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 10, 116-121, **2000**.

Kang, S-F.; Liao, C-H.; Po, S-T. Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology. *Chemosphere*, 41, 1287-1294, **2002**.

Kim, S.; Park, C.; Kim, T-H.; Lee, J.; Kim, S-W. COD reduction and decolorization of textile effluent using a combined process. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 95, 102-105, **2003**.

King, A. H. Brown seaweed extracts (Alginates). *Food Hydrocolloids*, 2, 115-188, **1983**.

Kiwi, J.; Denisov, N.; Gak, Y.; Ovanesyan, N.; Buffat, P.A.; Suvorova, E.; Gostev, F.; Titov, A.; Sarkisov, O.; Albers, P.; Nadtochenko, V. Catalytic Fe³⁺ clusters and complexes in Nafion active in photo-Fenton processes. High-resolution electron microscopy and femtosecond studies. *Langmuir*, 18, 9054-9066, **2002**.

Knigh, B.; Bowen, L.H.; Bereman, R.D. Mossbauer studies of some polyssacharide-iron complexes used as hematinics. *Journal Inorganic Biochemistry*, 64, 225-229, **1996**.

Kositzi, M.; Antoniadis, A.; Poullos, I.; Kiridis, I.; Malato, S. Solar photocatalytic treatment of simulated dyestuff effluents. *Solar Energy*, 77, 591–600, **2004**.

Kositzi, M.; Poullos, I.; Molato, S.; Cádres, J.; Campos, A. Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater". *Water Research*, 38, 1147-1154, **2004**.

Kunz, A.; Zamora, P.P.; Moraes, S.G.; Duran, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, 25, 78-82, **2002**.

Kurita, K. Controlled functionalization of the polysaccharide chitin. *Progress in Polymer Science*, 26, 1921-1971, **2001**.

Kwan, W.P. Kinetics of the Fe(III) initiated decomposition of hydrogen peroxide: Experimental and model results. PhD Thesis, MIT, USA, **2003**.

Kwon, B.G.; Lee, D.S.; Kang, N.; Yoon, J. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Water Research*, 33, 2110-2118, **1999**.

Laus, R.; Laranjeira, M.C.M.; Martins, A.O.; Fávere, V.T.; Pedrosa, R.C.; Benassi, J.C.; Geremias, R. Microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato utilizadas para remoção da acidez, ferro (III) e manganês (II) de águas contaminadas pela mineração de carvão. *Química Nova*, 29, 34-39, **2006**.

Lavertu, M.; Xia, Z.; Serreji, A.N.; Berrada, M.; Rodrigues, A.; Wang, D.; Buschmann, M.D.; Gupta, A. A validated ¹H NMR method for the determination of the degree of deacetylation of chitosan. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 32, 1149-1158, **2003**.

Lee, C.; Yoon, J. Temperature dependence of hydroxyl radical formation in the $h\nu$ / Fe³⁺ / H₂O₂ and Fe³⁺ / H₂O₂ systems. *Chemosphere*, 56, 923-934, **2004**.

Lee, Y. H.; Pavlostathes, S. G. Decolorization and toxicity of reactive anthraquinone textile dyes under methanogenic conditions. *Water Research*, 38, 1838-1852, **2004**

Lin, H. Preparation of chitosan oligomers by immobilized papain. *Enzyme and Microbial Technology*, 31, 588-592, **2002**.

Lin, S. H.; Lin, C. M.; Lin, H. G. Operating characteristics and Kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water Research*, 33, 1735-1741, **1999**.

Liu, T.; You, H.; Chen, Q. Heterogenous photo-Fenton degradation of polyacrylamide in aqueous solution over Fe (III)-SiO₂ catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 860-865, **2009**.

Lopes, C.N. Remoção de cor de efluentes têxteis através do processo de nanofiltração. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, **1999**.

Lopez, A.; Pagano, M.; Volpe, A.; Di-Pinho, A.C. Fenton's pre treatment of mature landfill leachate. *Chemosphere*, 54, 1005-1010, **2004**.

Lourenço, N. D.; Novais, J. M.; Pinheiro, H. M. Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor. *Journal of Biotechnology*, 89, 163-174, **2001**.

Lu, M.C. Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite. *Chemosphere*, 40, 125-130, **2000**.

Lucas, E.F.; Soares, B.G & Monteiro, E. Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica. 1 ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais LTDA, **2001**.

Lucas, M.S.; Peres, J.A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, 71, 35-43, **2006**.

Macedo, M.A.; Silva, M.N.B.; Cestari, A.R.; Vieira, E.F.S.; Sasaki, J.M.; Góes, J.C.; Aguiar, J.A. Chitosan-based ferrimagnetic membrane. *Physica B*, 354, 171-173, **2004**.

Madihally, S.V.; Matthew, H.W.T. Porous chitosan scaffolds for tissue engineering. *Biomaterials*, 20, 1133-1142, **1999**.

Majeti, N.V.; Kumar, R. A review of chitin and chitosan applications, *Reactive & Functional Polymers*, 46, 1-27, **2000**.

Malato-Rodríguez, S.; Blanco Gálvez, J.; Maldonado-Rubio, M. I.; Fernández-Ibanez, P.; Alarcón-Padilha, D.; Colhares-Pereira, M.; Farinha-Mendes, J.; Oliveira, J. C. Engineering of solar photocatalytic collectors. *Solar Energy*, 77, 513-524, **2004**.

Malato, S.; Blanco, J.; Maldonado, M. I.; Oller, I.; Gernjak, W.; Perez-Estrada, L. Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: main results of a demonstration plant. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 3, 440-446, **2007**.

Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Alarcón, D.; Maldonado, M. I.; Cáceres, J.; Gunjak, W. Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview. *Solar Energy*, 75, 329-336, **2003**.

Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, 1-15, **2002**.

Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M.I.; Blanco, J.; Gernjak, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147, 1, 1-59, **2009**.

Maletzky, P.; Bauer, R. Immobilisation of iron ions on nafion® and its applicability to the photo-fenton method. *Chemosphere*, 38, 2315-2325, **1999**.

Mancini, M., Moresi, M. e Sappino, F. Rheological behaviour of aqueous dispersions of algal sodium alginates. *Journal of Food Engineering*, 28, 283-295, **1996**.

Martínez, F.; Calleja, G.; Melero, J.A.; Molina, R. Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron – containing SBA-15 catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 60, 181-190, **2005**.

Martino, A. Immobilization of beta-glucosidase from a commercial preparation. A comparative study of natural supports. *Process Biochemistry*, 31, 281-285, **1996**.

Martino, A.D.; Sittinger, M.; Risbud, M.V. Chitosan: A versatile biopolymer for orthopaedic tissue-engineering. *Biomaterials*, 26, 5983-5990, **2005**.

Martins, G. B. H. Práticas limpas aplicadas às indústrias têxteis de Santa Catarina. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis UFSC, **1997**.

Mater, L.; Rosa, E. V. C.; Bento, J.; Corrêa, A. X. R.; Schwingel, P. R.; Radetski, C. M. A simple methodology to evaluate influence of H₂O₂ and Fe²⁺ concentrations on the mineralization and biodegradability of organic compounds in water and soil contaminated with crude petroleum. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 379-385, **2007**.

Meriç, S.; Kaptan, D.; Olmez, T. Color and COD removal from wastewater containing reactive black 5 using fenton's oxidation process. *Chemosphere*, 54, 435-441, **2004**.

Min, J. H.; Hering, J.G. Arsenate sorption by Fe(III)-doped alginate gels. *Water Research*, 32, 1544-1552, **1998**.

Moe, S. T., Draget, K. I., Skjak-Braek, G., Smidsrød, O. Alginates. In: A. M. Stephen (Ed.). **Food polysaccharides and their applications**. Marcel Dekker: New York, 245-286, **1995**.

Moncayo-Lasso, A.; Torres-Palma, R. A. ; Kiwi, J.; Benítez, N.; Pulgarin, C. Bacterial inactivation and organic oxidation via immobilized photo-Fenton reagent on structured silica surfaces. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84, 3-4, 577-583, **2008**.

Monteagudo, J.M.; Durán, A.; San Martín, I.; Aguirre, M. Effect of continuous addition of H₂O₂ and air injection on ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89, 3-4, 510-518, **2009**.

Monteiro Júnior, O.A.C.; Airolidi, C. Some studies of crosslinking chitosan-glutaraldehyde interaction in a homogeneous system, *International Journal of Biological Macromolecules*, 26, 119-128, **1999**.

Muzzarelli, R. A. A. **Chitin**. 1a. Ed. Pergamon Press Ltd: Oxford, England, **1978**.

Nadarajah, N., Von Hamme, J.; Pannu, J.; Singh, A., Ward, O. Enhanced transformation of polycyclic aromatic hydrocarbon using a combined Fenton's reagent, microbial treatment and surfactants. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 59, 540-544, **2002**.

Nam, K.; Rodriguez, W.; Kukor, J.J. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. *Chemosphere*, 45, 11-20, **2001**.

Neto, B. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. Com o Fazer Experimentos. Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria. 2ª ed. Editora da UNICAMP: Campinas, SP, **2002**.

Neto, C.G.T.; Giacometti, J.A.; Job, A.E.; Ferreira, F.C.; Fonseca, J.L.C.; Pereira, M.R. Thermal analysis of chitosan based networks. *Carbohydrate Polymers*, 62, 97-103, **2005**.

Neves, A.F. Caracterização química e reatividade de substâncias húmicas, solos e turfas. Tese (Doutorado), Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis: UFSC, **2007**.

Neyens, E.; Baeyens, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98, 33–50, **2003**.

Ngah, W.S.W.; Ghani, S.A.; Kamari, A. Adsorption behaviour of Fe (II) and Fe (III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads. *Bioresource Technology*, 96, 443-450, **2005**.

Nieto, J.M.; Peniche, C.C.; Del Bosque, J. Preparation and characterization of a chitosan-Fe (III) complex. *Carbohydrate Polymers*, 18, 221-224, **1992**.

Nogueira, R. F. P.; Trovó, A. G.; Silva, M. R.A.; Villa, R.D. Fundamentos e Aplicações ambientais dos processos fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, 30, 400-408, **2007**.

Noorjahan, M.; Durga Kumari, V.; Subrahmanyam, M.; Panda, L. Immobilized Fe(III)-HY: an efficient and stable photo-Fenton catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 57, 4, 291-298, **2005**.

Oliveira, L.C.A.; Rios, R.V.R. A; Fabris, J.D.; Sapag, K.; Garg, V.K.; Lago, R.M. Clay–iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Applied Clay Science*, 22, 169-177, **2003**.

Oliveira, M.C.; Nogueira, R. F. P.; Neto, J. A. G. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. *Química Nova*, 24, 2, 188-190, **2001**.

Ozturk, A.; Abdullah, M.I. Toxicological effect of indole and its azo dye derivatives on some microorganisms under aerobic conditions. *Science of the Total Environment*, 358, 137-142, **2006**.

Papić, S.; Vujević, D.; Koprivanac, N.; Sinko, D. Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1137–1145, **2009**.

Peniche, C.; Howland, I.; Carrillo, O.; Zaldivar, C.; Arguelles-Monal, W. Formation stability of shark liver oil loaded chitosan/calcium/alginate capsules. *Food Hydrocolloids*, 18, 865-871, **2004**.

Pera-Titus, M.; Garcia-Modina, V.; Banós, M. A.; Gimenez, J.; Esplugas, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 219-256, **2004**.

Pereira, M.F.R.; Soares, S.F.; Orfão, J.J.M.; Figueiredo, J.L. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. *Carbon*, 41, 811-821, **2003**.

Pereira, W.S.; Freire, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Química Nova*, 28, 130-136, **2005**.

Pérez, M.; Torrades, F.; Domenech, X.; Peral, J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research*, 36, 2703-2710, **2002**.

Peter, M.G. Applications and environmental aspects of chitin and chitosan. *Journal of Macromolecular Sciences*, 32, 629-640, **1995**.

Pignatello, J. J. Dark and photoassisted Fe^{3+} catalyzed degradation of chlorophenox herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, 26, 944-951, **1992**.

Pignatello, J. J.; Huang, L. Q. Degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran contaminants in 2,4,5-T by photoassisted Iron-catalyzed. *Water Research*, 27, 1731-1736, **1993**.

Pinheiro, H.M.; Tourand, E.; Thomas, O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes and Pigments*, 61, 121-139, **2004**.

Queiroz, D.C.; Craveiro, A.A. Novo processo de obtenção de quitosana a partir de carapaças de crustáceos. *Patente Brasileira*, PI 9800375-5A, **1998**.

Rhazi, M.; Desbrières, J.; Tolaimate, A.; Rinaudo, M.; Vottero, P.; Alagui, A.; Meray, M.E. Influence of the nature of the metal ions on the complexation with chitosan. Application to the treatment of liquid waste. *European Polymer Journal*, 38, 1523-1530, **2002**.

Robinson, T.; Mc-Mullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77, 247-255, **2001**.

Rodriguez, M.; Timokhin, V.; Michl, F.; Contreras, S.; Jiménez, J.; Esplugas, S. The influence of different irradiation sources on the treatment of nitrobenzene. *Catalysis Today*, 76, 291-300, **2002**.

Ruppert, G.; Bauer, R.; Heisler, G. J. The photo- Fenton reaction on effective photochemical wastewater treatment process. *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 73, 75-78, **1993**.

Sabhi, S.; Kiwi, J. Degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts. *Water Research*, 35, 1994- 2002, **2001**.

Sakkayawong, N.; Thiravetyan, P.; Nakbanpote, W. Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 36-42, **2005**.

Santos, J. E.; Soares, J. P.; Dockal, E. R.; Filho, S. P. C.; Cavaleiro, É. T. G. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, 13, 242-249, **2003**.

Sauer, T., Cesconeto Neto, G., José, H. J., Moreire, R.F.P.M. Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor. *Journal Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*, 149, 147-154, **2002**.

Schigemasa, Y.; Usui, H.; Morimoto, M.; Saimoto, H.; Okamoto, Y.; Minami, S.; Sashina, H. Applications of chitin and chitosans. *Carbohydrate Polymers*, 34, 237-239, **1999**.

Senel, S.; McClure, S. J. Potential applications of chitosan in veterinary medicine. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 56, 1467-1480, **2004**.

Silva-Filho, M.N. Produtos químicos utilizados na indústria têxtil e a questão ecológica. *Química Têxtil*, 2, 11-16, **1994**.

Slokar, Y.M.; Le-Marechal, A.M. Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes and Pigments*, 37, 335-356, **1998**.

Smidsrød, O. Molecular basis for some physical properties of alginates in the gel state. *Faraday Discuss. Chemical Society*, 57, 263-274, **1974**.

Soares, J. L. Remoção de Corantes Têxteis por Adsorção em Carvão Mineral Ativado com Alto Teor de Cinzas. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis: UFSC, **1998**.

Sottoriva, P.R.S. Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná. Curitiba: UFPR, **2002**.

Sreeram, K.J.; Shrivastava, H.Y.; Nair, B.U. Studies on the nature of interaction of iron (III) with alginates. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1670, 121-125, **2004**.

Sun, J. H.; Sun, S. P.; Fan, M. H.; Guo, H. Q.; Lee, Y. F.; Sun, R. X. Oxidative decomposition of p- nitroaniline in water by solar photo-Fenton advanced oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 187-193, **2008**.

Tan, S. C.; Kor, E.; Tan, T. K.; Wong, S. M. The degree of deacetylation of chitosan: advocating the first derivate UV- spectrophotometry meted of determination". *Talanta* 45, 713-719, **1998**.

Tang, W. Z.; Tassos, S. Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent". *Water Research*, 31, 1117-1125, **1997**.

Teixeira, B. A. P. C.; Jardim, F. W. **Processos oxidativos avançados: Conceitos teóricos**. Caderno Temático. p.485, **2004**.

Teófilo, R.F.; Ferreira, M.M.C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova*, 29, 338-350, **2006**.

Tiburtius, E. R. L.; Peralta-Zamora, P.; Emmel, A. Treatment of gasoline- contaminate waters by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 126, 86-90, **2005**.

Toledo, R. A. S. Visão do mercado têxtil. *Química têxtil*, 72, 8-10, **2003**.

Tomihata, K.; Ikada, Y. *In vitro* and *in vivo* degradation of films of chitin and its deacetylated derivatives. *Biomaterials*, 18, 567-575, **1997**.

Torrades, F.; Garcia-Montaña, J.; Garcia-Hortal, J.A.; Domenech, X.; Peral, J. Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton conditions. *Solar Energy*, 77, 573-581, **2004**.

Torres, M.A.; Vieira, R.S.; Beppu, M.M.; Santana, C.C. Produção e caracterização de microesferas de quitosana modificadas quimicamente. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 15, 306-312, **2005**.

Tothil, I. E.; Turner, A. P. F. Developments in bioassay methods for toxicity testing in water treatment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 15, 178-188, **1996**.

Tryba, B.; Morawski, A.W.; Inagaki, M.; Toyoda, M. The kinetics of phenol decomposition under UV irradiation with and without H₂O₂ on TiO₂, Fe-TiO₂ and Fe-C-TiO₂ photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63, 215-221, **2006**.

U. S. – EPA: United States Environmental Protection Agency. Ecological Effects Test Guidelines. OPPTS 850.4200. Seed Germination-Root Elongation Toxicity Test. EPA 712-C-96-154, **1996**.

Utset, B.; Garcia, J.; Casado, J.; Domènech, X.; Peral, J. Replacement of H_2O_2 by O_2 in Fenton and photo-Fenton reactions. *Chemosphere*, 41, 1187- 1192, **2000**.

Varma, A.J.; Deshpandea, S.V.; Kennedy, J.F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. *Carbohydrate Polymers*, 55, 77-93, **2004**.

Wang, W. C.; Freemark, K. The use of plants for environmental monitoring and assessment". *Ecotoxicology and Enviromental Safety*, 30, 289-301, **1995**.

Webster, A.; Halling, M.D.; Grant, D.M. Metal complexation of chitosan and its glutaraldehyde cross-linked derivative. *Carbohydrate Research*, 342, 1189-1201, **2007**.

Wong, Y.C.; Szeto, Y.S.; Cheung, W.H.; McKay, G. Adsorption of acid dyes on chitosan—equilibrium isotherm analyses. *Process Biochemistry*, 39, 693–702, **2004**.

Wu, K.; Xie, Y.; Zhao, J., Hidaka, H. Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 144, 77-84, **1999**.

www.marlin.cc.uk/galleyimage.php?imageid=2739. Data de acesso: 10/08/2009.

www.mfarma.com.br/imagens/faqalginato01.png. Data de acesso: 10/09/2009

www.monografias.com/trabajos12/alginato/Image1722.gif.Data de acesso: 08/09/2009.

www.polymar.com.br. Data de acesso: 17/04/2007.

Xie, Y.; Chen, F.; He, J. Zhao, J. Wong, H. Photoassisted degradation of dyes in the presence of Fe^{3+} and H_2O_2 under visible irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 136, 235-240, **2000**.

Xu, Y.X.; Kim, K.M.; Hanna, M.A.; Nag, D. Chitosan-starch composite film: preparation and characterization. *Industrial Crops and Products*, 21, 185-192, **2005**.

Yang, T. C.; Zall, R. R. Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes. *Ind. Eng. Chem. Res. Div.*, 23, 168-172, **1984**.

Yang, Y. M., Wang, J. W., Tan, R. X. Immobilization of glucose oxidase on chitosan-SiO₂ gel. *Enzyme and Microbial Technology*, 34, 126-131, **2004**.